

Dissertação de Mestrado

INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE BIODIESEL COM MEMBRANAS DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)

Glória Louine Vital da Costa

Natal, agosto de 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE BIODIESEL COM
MEMBRANAS DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)**

Glória Louine Vital da Costa

Orientador (a): Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientador (a): Prof^a. Dr^a. Liana Franco Padilha

Natal – RN
Agosto de 2024

GLÓRIA LOUINE VITAL DA COSTA

**INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE BIODIESEL COM
MEMBRANAS DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador (a): Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientador (a): Prof^a. Dr^a. Liana Franco Padilha

Natal – RN
Agosto de 2024

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Horácio Nicolas Solimo - - Engenharia Química - EQ - CT

Costa, Glória Louine Vital da.

Intensificação do processo de separação de biodiesel com membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) / Glória Louine Vital da Costa. - Natal: UFRN, 2024.

80f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Coorientação: Profa. Dra. Liana Franco Padilha.

1. Biodiesel - dissertação. 2. Processos de separação por membranas - dissertação. 3. Ultrafiltração - dissertação. 4. Fluoreto de polivinilideno - dissertação. 5. Fibra oca - dissertação. I. Chiavone-Filho, Osvaldo. II. Padilha, Liana Franco. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 620.91

GLÓRIA LOUINE VITAL DA COSTA

INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE BIODIESEL COM MEMBRANAS DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho e coorientação da Prof^a. Dr^a. Liana Franco Padilha.

Aprovado em 30/08/2024

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho
Orientador – UFRN

Prof^a. Dr^a. Liana Franco Padilha
Coorientadora – UFRN

Prof^a. Dr^a. Nathalia Saraiva Rios
Membro Interno – DEQ/PPGEQ/UFRN

Prof^a. Dr^a. Késia Karina de O. Souto Silva
Membro Externo - DET/PPGET/UFRN

Dr. Daniel Silveira Lira
Membro Externo – ISI-ER

Natal – RN
Agosto de 2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus avós, por sempre me apoiarem e me incentivarem em toda a minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho.

À minha família, meus pais, avós e irmãos, que sempre me incentivaram nos momentos difíceis e fizeram o possível e impossível para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha jornada acadêmica.

Aos amigos que fiz durante esses dois anos, Isabela, Mylenna e Elano, obrigado por tornarem meus dias mais leves. À Silvia Letícia e Ana Beatriz, que me acompanharam durante todos os momentos, mesmo distantes. Aos meus maiores presentes, Bruno, Gleyson e Valderisso, sou grata a vocês pela companhia, pelo apoio, por tudo que fizeram e fazem por mim. Obrigado por me tratarem como família.

Ao meu orientador, Prof. Osvaldo Chiavone-Filho, por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, me acompanhado durante essa fase e pela confiança depositada em mim.

À minha coorientadora, Prof^a. Liana Franco Padilha, por ter me acolhido, me amparado todos os momentos e por ter me ajudado de todas as formas. Te admiro muito.

Aos membros da banca, por terem aceitado participar desse momento tão importante, contribuindo da melhor forma possível.

A todos os amigos que fiz em todos os laboratórios que visitei, em especial, Demétrio, Entony e Arthur, por terem me ajudado a se sentir em casa, tanto no LEAFT quanto no NUPEG, e me auxiliado durante todas as ocasiões que precisei.

Aos professores da PPGEQ/UFRN, em especial Prof. Fabiano e Prof. Carlos, os quais compartilharam seus conhecimentos e suas experiências contribuindo para o meu engrandecimento profissional, acadêmico e pessoal.

Agradeço aos técnicos Batista, Paulino e Cristiane pela ajuda durante todo o mestrado.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e ao Programa de Recursos Humanos (PRH 44.1) da ANP, pela infraestrutura e suporte financeiro para realização desse trabalho.

Também deixo meus agradecimentos a todas as pessoas que, de alguma forma, participaram e me ajudaram na realização deste trabalho. E por fim, a todas as pessoas com quem convivi ao longo desses dois anos de mestrado, que me incentivaram e que, certamente, tiveram impacto na minha formação acadêmica.

COSTA, G. L. V. **Intensificação do processo de separação de biodiesel com membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF)**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2024.

RESUMO

Considerando as fontes alternativas de biocombustíveis disponíveis, a produção de biodiesel possui um lugar de destaque na sociedade pós-moderna. Industrialmente, a transesterificação é a reação mais utilizada para a obtenção do biodiesel, obtendo como produtos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Devido a presença do glicerol, são necessários processos adicionais de separação, que provocam aumento nos custos e o tempo de produção do biodiesel final purificado, além de gerar grandes volumes de efluentes. Diante disso, a aplicação dos processos de separação por membranas (PSM) tem atraído atenção considerável, sendo uma área muito promissora. O processo possui alta eficiência de separação, é ambientalmente seguro, requer pouco gasto de energia e tem simplicidade operacional e flexibilidade. Nesse contexto, o trabalho tem como objetivo avaliar a aplicabilidade de PSM na etapa de separação de biodiesel através da formulação de misturas que simulem a sua composição, contendo ácido oleico, éster etílico, álcool etílico e glicerina, e com posterior separação utilizando membranas de ultrafiltração de material polimérico fluoreto de polivinilideno (PVDF). A membrana de ultrafiltração foi avaliada através de testes de permeabilidade hidráulica e rejeição a solutos, também sendo caracterizada quanto a sua morfologia e hidrofobicidade. Para a realização dos experimentos, foi desenvolvido um módulo de permeação de bancada, o qual foi utilizado na separação das misturas, sendo possível determinar a porcentagem de retenção das membranas de fibra oca frente a misturas de componentes e concentração conhecida. A permeabilidade hidráulica teórica do módulo foi de 226,34 L/h.m².bar. Os testes de rejeição demonstraram boa eficiência na separação de solutos de maior massa molar. A morfologia observada por MEV permitiu determinar o diâmetro interno (0,813 mm) e externo (1,780 mm) das fibras, também demonstrou que a membrana possui uma estrutura bem formada e com boa distribuição de poros. Os valores máximos de retenção obtidos foram de 92,07% com a presença do ácido oleico na mistura, e 95,50% com a presença de oleato de etila. O uso da tecnologia de separação por membranas possui viabilidade técnica para aplicação no processo de separação do biodiesel. No entanto, é necessário o desenvolvimento de novas pesquisas para realizar o aprofundamento e definir as melhores condições de operação do sistema.

Palavras-Chave: Biodiesel, processos de separação por membranas, ultrafiltração, fluoreto de polivinilideno, fibra oca.

ABSTRACT

Considering the alternative sources of biofuels available, biodiesel production has a prominent place in postmodern society. Industrially, transesterification is the most used reaction to obtain biodiesel, obtaining fatty acid esters (biodiesel) and glycerol, as products. Due to the presence of glycerol, additional purification processes are necessary, which cause an increase in costs and production time for the final purified biodiesel, in addition to generating large volumes of effluents. Therefore, the application of membrane separation processes (MSP) has attracted considerable attention and is a very promising area. The process has high separation efficiency, is environmentally safe, requires little energy expenditure and is operationally simple and flexible. In this context, this work aims to evaluate the applicability of membrane separation process in biodiesel purification by formulating blends that simulate its composition, containing oleic acid, ethyl ester, ethyl alcohol and glycerin, and with subsequent separation using ultrafiltration polymeric membranes made of polyvinylidene fluoride (PVDF). To perform the experiments, a benchtop permeation module was developed and used to separate the blends, making it possible to determine the retention percentage of the hollow fiber membranes against blends of components of known concentrations. The theoretical hydraulic permeability of the module was 226.34 L/h.m².bar. The rejection tests demonstrated good efficiency in the separation of solutes with higher molar mass. The morphology observed by SEM allowed determining the internal diameter (0.813 mm) and external diameter (1.780 mm) of the fibers, and also demonstrated that the membrane has a well-formed structure with good pore distribution. The maximum retention values obtained were 92.07% with the presence of oleic acid in the blend, and 95.50% with the presence of ethyl oleate. The use of membrane separation technology is technically viable for application in biodiesel separation process. However, further research is needed to investigate and define the best operating conditions for the system.

Keywords: *Biodiesel, membrane separation processes, ultrafiltration, polyvinylidene fluoride, hollow fiber.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Histórico da implementação do biodiesel no Brasil.....	9
Figura 3.2 – Reação global de transesterificação.	11
Figura 3.3 – Diagrama esquemático do processo de produção do biodiesel.	12
Figura 3.4 – Modos de filtração por membranas.	14
Figura 3.5 – Classificação geral das membranas.....	15
Figura 4.1 – Sistema de permeação de bancada.	23
Figura 4.2 – Sistema de permeação montado em laboratório.....	24
Figura 4.3 – Membranas poliméricas de fibra oca.	25
Figura 4.4 – Demonstração do ângulo de contato entre a gota e a superfície do sólido.	26
Figura 5.1– Micrografias de MEV das seções transversais de membranas de PVDF com indicação de diâmetros externos.....	34
Figura 5.2 – Micrografias de MEV da seção transversal da membrana de PVDF: a) lúmen; b) macroporos; c) microporos.....	35
Figura 5.3 – Micrografias de MEV da membrana de PVDF em regiões centrais da seção transversal: a) microporos próximos a camada externa; b) microporos próximos ao lúmen. ...	36
Figura 5.4 – Micrografias de MEV da superfície interna da fibra de PVDF: a) superfície interior porosa; b) ampliação na abertura.....	37
Figura 5.5 – Micrografias de MEV da superfície externa da membrana de PVDF.....	38
Figura 5.6 – Gráfico Fluxo <i>versus</i> Pressão.....	41
Figura 5.7 – Percentual de retenção do ácido oleico na corrente de permeado.....	43
Figura 5.8 – Percentual de retenção do oleato de etila na corrente de permeado.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Estudos selecionados sobre purificação de biodiesel usando a tecnologia de separação por membrana	21
Tabela 4.1 - Características do módulo de membrana.....	24
Tabela 4.2 – Concentrações propostas para as misturas representativas do biodiesel.....	29
Tabela 5.1 - Valor médio de ângulo de contato da membrana para os líquidos avaliados.	39
Tabela 5.2 – Valores médios obtidos de vazão e fluxo volumétrico.....	40
Tabela 5.3 - Valores médios de rejeição a PVP (K30 e K90) e BSA.....	42
Tabela 5.4 – Valores médios de retenção dos experimentos de separação.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGLs	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BSA	Albumina Bovina
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DG	Diglicerídeo
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FAAE	Ésteres Alquílicos de Ácidos Graxos
GEE	Gases de Efeito Estufa
GTT	Grupo de Trabalho Interministerial
LEAFT	Laboratório de Energias Alternativas e Fenômenos de Transporte
MASE	Extração por Solvente Assistida por Membrana
MBR	Biorreatores de Membrana
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MF	Microfiltração
MG	Monoglicerídeo
MME	Ministério de Minas e Energia
MWCO	Molecular weight cut-off
NF	Nanofiltração
NMP	Nmetilpirrolidona
NUPEG	Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás
O&G	Óleos e Graxas
OR	Osmose Reversa
PAN	Poliacrilonitrila
PEG	Poli(etil)enoglicol
PES	Poli(eter)sulfona
PNH ₂	Programa Nacional de Hidrogênio
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
Proálcool	Programa Nacional do Alcool
Proóleo	Programa Nacional de Produção de Óleo e Vegetais para Fins Energéticos
Pro biodiesel	Programa Brasileiro de Biocombustível
PS	Polisulfona

PSM	Processos de Separação por Membranas
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVP	Polivinilpirrolidona
RenovaBio	Política Nacional de Biocombustíveis
SEUF	Ultrafiltração com Tamanho Aumentado
TG	Triglicerídeo
TPEC	Consumo Total de Energia Primária
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UF	Ultrafiltração
ZLD	Descarga Líquida Zero

LISTA DE SÍMBOLOS

cos	Cosseno
θ	Ângulo
γ_{SG}	Tensão superficial da interface sólido-gás
γ_{SL}	Tensão superficial da interface sólido-líquido
γ_{GL}	Tensão superficial da interface gás-líquido
Pw	Permeabilidade hidráulica
Qw	Vazão de água
A	Área de permeação da membrana
ΔP	Diferença de pressão manométrica.
R	Rejeição
Cp	Concentração do componente na corrente de permeado
Ca	Concentração do componente na corrente de alimentação
V	Volume
f	Fator de correção
P	Massa
IA	Índice de acidez
IS	Índice de saponificação
IE	Índice de éster
PM	Peso molecular
N	Normalidade
%R	Porcentagem de retenção
C _{al}	Concentração do composto na alimentação
C _{per}	Concentração do composto na corrente de permeado.

SUMÁRIO

1.	Introdução	2
2.	Objetivos	5
2.1	Objetivo Geral	5
2.2	Objetivos específicos	5
3.	Revisão Bibliográfica.....	7
3.1	Biocombustíveis	7
3.2	Biodiesel	8
3.2.1	Síntese de biodiesel	10
3.2.2	Técnicas de purificação de biodiesel	12
3.3	Processo de separação por membranas.....	13
3.3.1	Conceitos e classificações	15
3.3.2	Membranas poliméricas.....	16
3.3.3	Membranas de fibra oca	17
3.3.4	Aplicações na indústria.....	18
3.3.5	Tecnologia de membranas na separação e purificação de biodiesel.....	19
4.	Metodologia	23
4.1	Montagem do sistema de bancada	23
4.2	Caracterização das membranas e do módulo.....	25
4.2.1	Análise Morfológica	25
4.2.2	Determinação de Ângulo de Contato.....	26
4.2.3	Teste de Permeabilidade Hidráulica	27
4.2.4	Teste de Rejeição a Solutos	27
4.3	Separação das misturas e determinação da eficiência de separação.....	28
4.3.1	Índice de acidez	29
4.3.2	Índice de éster	30
4.3.3	Porcentagem de Retenção (%R).....	31
4.4	Análise estatística	31
5.	Resultados e Discussão	34
5.1	Caracterização das membranas.....	34

5.1.1	Análise morfológica (MEV).....	34
5.1.2	Ângulo de contato.....	38
5.1.3	Permeabilidade hidráulica	40
5.1.4	Rejeição a solutos	42
5.2	Separação das misturas e determinação da retenção (%)	43
6.	Conclusões	48
6.1	Conclusões.....	48
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	49
7.	Referências Bibliográficas	51
8.	APÊNDICES.....	65

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1. Introdução

Com o aumento da população e com o desenvolvimento da vida moderna, os recursos energéticos esgotáveis têm sido explorados indiscriminadamente, preocupando os órgãos governamentais e desafiando a sociedade na busca de alternativas que possam suprir esta crescente demanda energética (Padula, 2019). O consumo mundial total de energia primária (*Total Primary Energy Consumption* - TPEC) está aumentando continuamente. No ano de 2015, foi realizada uma previsão de que o TPEC aumentaria em 57% até o ano de 2050. Este aumento considerável do consumo de energia acabará por resultar em mais emissões de gases de efeito estufa (GEE) e mais problemas ambientais. (Sadaf *et al.*, 2018).

Diante dos problemas ambientais ocasionados pelos combustíveis fósseis, da limitação dos recursos de hidrocarbonetos e da legislação restrita sobre emissões de carbono, o desenvolvimento de fontes de energias alternativas, baratas e renováveis vêm sendo promovido. Nesse contexto, a produção e uso de biocombustíveis para reduzir o consumo de derivados de petróleo vem sendo incentivado (Kumar *et al.*, 2020, Kumari e Singh, 2018, Moshood *et al.*, 2021).

Existem diferentes tipos de biocombustíveis em diferentes estágios de desenvolvimento, como biodiesel, bioetanol, biometano, óleos e gorduras vegetais hidrotratados, e combustíveis de base lignocelulósica (Oh *et al.*, 2018). Considerando as fontes alternativas de biocombustíveis disponíveis, a produção de biodiesel possui um lugar de destaque na sociedade pós-moderna, devido ao fato deste biocombustível ser biodegradável, não tóxico e um excelente lubrificante (Gonçalves, 2021).

O biodiesel é classificado, geralmente, como biodiesel de primeira, segunda ou terceira geração com base na origem de sua matéria-prima (Ong *et al.*, 2014; Coh *et al.*, 2019; Silitonga *et al.*, 2020; Lau *et al.*, 2020). As matérias-primas comumente usadas para o biodiesel de primeira geração incluem soja, girassol, óleo de palma, canola e semente de algodão (Samani *et al.*, 2021). O biodiesel de segunda geração é obtido de matérias-primas de fontes não comestíveis, estão inclusos o óleo de jojoba, semente de tabaco, entre outros (Ong *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2020). Resíduos comerciais e residenciais também estão incluídos nesta categoria. Por último, para a produção de biodiesel de terceira geração as algas, especificamente microalgas, são usadas como matérias-primas (Chia *et al.*, 2018; Mofijur *et al.*, 2019).

Industrialmente, a transesterificação é a reação mais utilizada para a obtenção do biodiesel. Nesta etapa, triglicerídeos são reagidos com um álcool de cadeia curta, na presença

de catalisador, e produzem ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (Navas *et al.*, 2018). Após a transesterificação, o glicerol, conhecido como glicerol livre, ainda está presente no biodiesel, sendo necessários processos adicionais de purificação. Além do controle de todos os parâmetros que influenciam na reação de produção de biodiesel, a etapa de separação do glicerol é crucial para que se obtenha um produto de qualidade, livre de impurezas e que não apresente riscos de corrosão aos motores, tornando a purificação do biodiesel um dos estágios mais importantes da produção (Ott *et al.*, 2018).

O método mais tradicional de separação e purificação de biodiesel é por via úmida, onde é introduzida a água no processo de separação do biodiesel, e que desta forma, acaba aumentando os custos e os tempos de produção do biodiesel final purificado, além de gerar grandes volumes de efluentes, que requerem tratamento para sua reutilização ou descarte (Oliveira *et al.*, 2020). Infelizmente, o consumo mundial de biodiesel tem sido limitado pelo seu custo de produção, seu processo de purificação é responsável por 15 a 30% do custo operacional total (Sitepu *et al.*, 2020). Assim, os problemas associados aos métodos convencionais de separação de biodiesel resultaram no impulsionamento da exploração de novas tecnologias para a realização dessa etapa do processo de produção.

Alternativamente, existe um grande potencial da aplicação da tecnologia de membranas nos processos de separação do biodiesel. Membranas são materiais que atuam como barreiras que permitem a separação de determinados componentes. Esses materiais funcionam como a interface entre dois fluidos que possibilita separar seletivamente uma corrente de alimentação em duas outras através de uma força motriz aplicada (Sridhar & Moulik, 2018). Por alcançar um biodiesel altamente qualificado e diminuir o consumo de água na etapa de separação, a aplicação de membranas tem atraído atenção considerável, sendo uma área muito promissora (Torres *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2019; Sokac *et al.*, 2020; Tajziehchi *et al.*, 2021). O processo possui alta eficiência de separação, é ambientalmente seguro, requer pouco gasto de energia, tem simplicidade operacional e flexibilidade, além da possibilidade de reutilizar as membranas (Chozhavendhan *et al.*, 2020).

Especificamente na área de biocombustíveis, a utilização de processos com membranas é relativamente recente e a escassez de trabalhos indica a necessidade do desenvolvimento de pesquisas. Nesse contexto, o presente trabalho busca estudar e avaliar a aplicabilidade do processo de separação por membranas na etapa de purificação do biodiesel, por meio da realização de experimentos de separação com misturas que simulam a composição deste biocombustível, avaliando também as características da membrana e a eficiência do processo.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a aplicabilidade do processo de separação por membranas na etapa de separação de biodiesel através da formulação de misturas que simulem a sua composição, contendo ácido oleico, éster etílico, álcool etílico e glicerina, e com posterior separação utilizando membranas de ultrafiltração de material polimérico PVDF.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um sistema de bancada para testes de permeação;
- Estudar a influência das características morfológicas de membranas poliméricas de ultrafiltração na separação de misturas sintéticas semelhantes às encontradas em processos de biodiesel;
- Avaliar as membranas na separação de misturas contendo ácido oleico, álcool e glicerina em diferentes frações;
- Avaliar as membranas na separação de blends sintéticas formadas por misturas de éster, glicerina e álcool em diferentes frações;
- Avaliar a eficiência de retenção das membranas poliméricas de PVDF e a concentração dos componentes na corrente de permeado após o processo de separação.

**CAPÍTULO 3:
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Biocombustíveis

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2020), os biocombustíveis podem ser definidos como derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. As principais características exigidas para um biocombustível são a disponibilidade e a capacidade de renovação, ou menor dependência de recursos restritos acompanhados de pouca ou nenhuma poluição (Ambat *et al.*, 2018).

A produção de energia a partir de biocombustíveis apresenta várias vantagens, tais como: redução da dependência de importação de petróleo, o que possibilita equilíbrio da balança comercial; economia sustentável com desenvolvimento de baixo CO₂; promove a segurança energética e desenvolvimento rural; possibilita o crescimento dos países em desenvolvimento; estabelecimento de novas indústrias e novas tecnologias; e ampliação dos produtos oferecidos com a possibilidade de aproveitar os resíduos gerados agregando valor ao produto, além de geração de emprego e renda (Mäki *et al.*, 2021). No entanto, o alto custo de produção resulta em preços médios 15 – 80% mais altos do que os combustíveis fósseis (IEA, 2023) e, segue sendo um obstáculo para a ampliação do consumo em países subdesenvolvidos.

Avinash *et al.* (2018) destacam que, de uma forma geral, a falta de infraestrutura, tecnologias de conversão ineficazes e indisponibilidade de matérias primas são as causas da elevação do custo de produção dos biocombustíveis em países em desenvolvimento, tornando essa fonte de bioenergia mais cara e menos atrativa em relação aos combustíveis fósseis.

Por outro lado, o Brasil desde a década de 1970 tem proposto e implementado programas que regulam e incentivam o desenvolvimento e o uso de biocombustíveis no país, podendo ser citados: o Programa Nacional do Alcool (Proálcool), criado 1975 com foco na libertação da dependência do petróleo; o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) criado inicialmente por meio da Medida Provisória n. 214 de 2004, posteriormente convertida na Lei n. 11.097 de 2005, com o intuito de estimular e de apoiar a produção do biocombustível e a participação da agricultura familiar na sua cadeia de produção; o Programa Nacional do Bioquerosene, criado em 2009 com foco no incentivo à pesquisa e o fomento da produção de energia à base de biomassas que não concorram com a produção de alimentos; e a Lei n. 13.576 de 2017, que instituiu a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), busca a redução

das emissões de GEE por meio da produção, comercialização e uso de biocombustíveis (Brasil, 2005; Brasil, 2017; Yoshinaga *et al.*, 2020; Ubrabio, 2020). Mais recentemente, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) instituiu, em 2022, o Programa Nacional de Hidrogênio (PNH₂), com a finalidade de desenvolver e consolidar o mercado de hidrogênio no Brasil por meio dos pilares de políticas públicas, tecnologia e mercado (Brasil, 2022).

No cenário mundial de produção e uso de biocombustíveis, o Brasil possui destaque particularmente em relação ao etanol produzido a partir de cana-de-açúcar e o biodiesel derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais (Vidal, 2019). Em 2023, mais de 60% da demanda global de biocombustíveis e do crescimento da produção durante o período ocorreu no Brasil, Indonésia, Índia e Malásia. Nesses países, espera-se que o uso de etanol aumente em 13 bilhões de litros e o de biodiesel em 8 bilhões de litros, sendo responsáveis por quase toda a expansão nas economias emergentes (IEA, 2023).

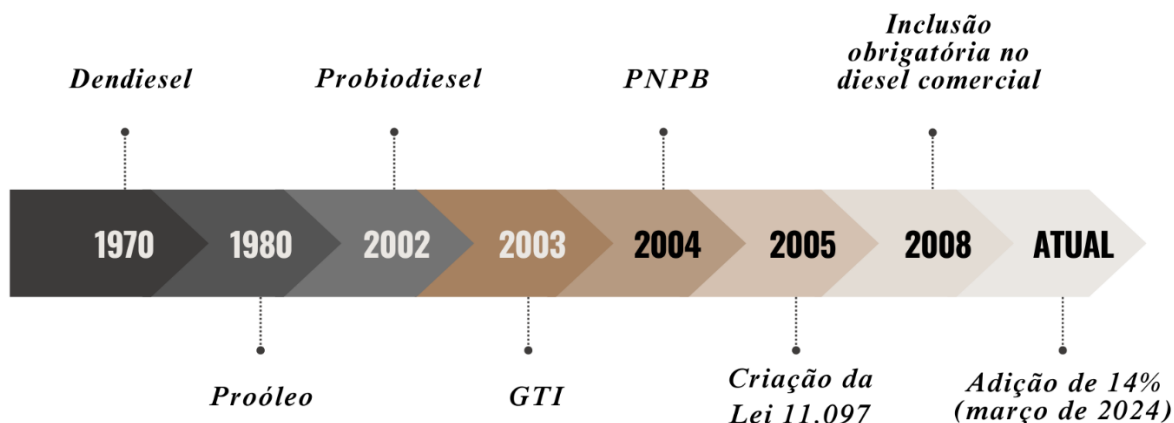
Em relação ao biodiesel, há um grande enfoque na sua utilização como substituto ao óleo diesel no setor de transportes, por apresentar benefícios como biodegradabilidade, sustentabilidade e baixa emissão de poluentes (Syafiuddin *et al.*, 2020). Segundo estudo de Pereira *et al.* (2019), se comparado ao diesel comercial, o biodiesel emite em média 40% menos poluentes como, dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), materiais particulados (MP's), dióxido de carbono fóssil (CO₂), e compostos orgânicos voláteis (COV).

3.2 Biodiesel

Conforme a resolução nº 920 (ANP, 2023) entende-se por biodiesel o combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal. Este biodiesel passa por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão conhecido como ciclo Diesel.

Ao longo dos anos, o Brasil estabeleceu leis e programas para incentivar a produção de biodiesel (Figura 3.1). O intuito desses programas possui também o enfoque social, por meio de isenções fiscais com o objetivo de incluir pequenos agricultores e promover o desenvolvimento rural (Carneiro, 2021).

Figura 3.1 – Histórico da implementação do biodiesel no Brasil.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Em 1970, foi lançado o Programa Dendiesel, porém o programa não progrediu. Em 1980, o Governo Federal lança o Programa Nacional de Produção de Óleo e Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo) com debates sobre a viabilidade do uso de biodiesel, e em 2002 lançou o Programa Brasileiro de Biocombustível (Probiodiesel). Em 2003, foi criado o Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) responsável por realizar estudos sobre a viabilidade do biodiesel. E no ano seguinte (2004), foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Em 2005 foi criada a lei 11.097, que insere o biodiesel na matriz energética brasileira. Desde 2008, é obrigatória sua inclusão no diesel comercializado e, em março de 2024, o percentual chegou a 14%. Estima-se que em 2025, o percentual chegará aos 15% (ANP, 2024).

De acordo com as projeções do Plano decenal de expansão de energia 2030 divulgado pelo Ministério de Minas e Energia (MME, 2021), espera-se que a capacidade efetiva nacional de produção de biodiesel alcance 11,5 milhões de m³ para o ano de 2030. Tendo em vista que o setor de biodiesel, desde o início do PNPB, vem atendendo as projeções propostas com folga em relação às datas previstas. Espera-se que nos próximos anos sejam implementadas novas tecnologias e investimentos que atendam a demanda prevista.

Durante o ano de 2022, diante do cenário de ajuste pós-pandêmico e de outras conjunturas da política nacional, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) decidiu reduzir o teor obrigatório de biodiesel no diesel. No entanto, mesmo com esse cenário de sucessivas reduções temporárias da mistura obrigatória de biodiesel no diesel, a produção nacional desse biocombustível avançou 4,98% em 2022 (Brasil, 2022a).

Atualmente, o Brasil está entre os três maiores produtores de biodiesel no mundo, junto com os EUA e a Indonésia, e ainda existe uma previsão de crescimento da demanda de biodiesel no país devido à tendência de aumento do consumo de diesel e a perspectiva futura da progressão do acréscimo obrigatório previsto em lei (Brasil, 2022b).

De acordo com Tayari *et al.*, (2020), as matérias primas utilizadas na produção de biodiesel podem ser classificadas como de primeira, segunda e terceira geração. As matérias primas derivadas de óleos comestíveis são denominadas de primeira geração, já os óleos não comestíveis e os resíduos são denominados de segunda geração e os óleos oriundos de algas, especificamente microalgas, são denominados de terceira geração de biodiesel (Mofijur *et al.* 2020). No Brasil, as principais fontes de triglicerídeos usadas são: a soja, com 72,1%; e a gordura bovina, com 7,7%; E “Outros Materiais Graxos” que contemplam mistura de matérias-primas e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel, somando 11,6% (Brasil, 2022c).

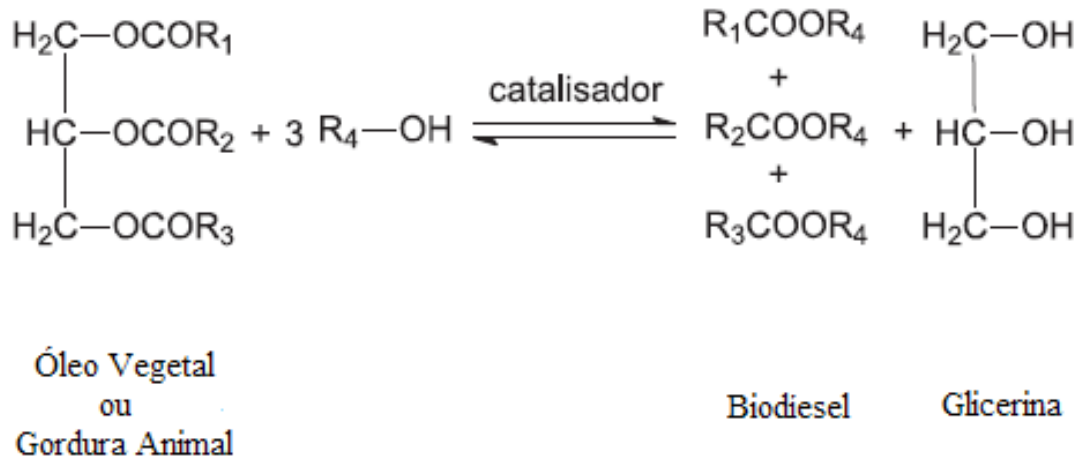
3.2.1 Síntese de biodiesel

Dentre os métodos aplicados para a obtenção de biodiesel o mais comumente utilizado é a reação de transesterificação. Apesar dos avanços científicos nas últimas décadas quanto aos processos de produção desse biocombustível, a transesterificação segue sendo o mais utilizado por ser um dos mais econômicos ao mesmo tempo que proporciona altos rendimentos (Ong *et al.* 2020). A reação ocorre a partir da interação de um óleo vegetal e/ou gordura animal, na presença de catalisadores, com um álcool de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol ou butanol (Cardoso *et al.*, 2020).

A presença dos catalisadores tem como objetivo acelerar a taxa de conversão. Tais catalisadores podem ser básicos, ácidos ou enzimáticos. Os mais empregados, devido à maior disponibilidade, baixo custo, e ganho de escala (processos tecnológicos mais difundidos), são os homogêneos básicos, sendo eles: o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) (Mamtani *et al.*, 2021).

Na interação do catalisador com o álcool, ocorre um processo de substituição acílica nucleofílica, onde as moléculas de triglicérides são convertidas em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol bruto (Zorel, 2019). A reação de transesterificação, na presença de um catalisador, ocorre em três etapas reversíveis e consecutivas. A razão estequiométrica da reação é de 3:1 (álcool:triglicerídeo), mas para se obter um maior rendimento de alquil ésteres, utiliza-se álcool em excesso, promovendo um deslocamento do equilíbrio. O mecanismo da reação de transesterificação está ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Reação global de transesterificação.



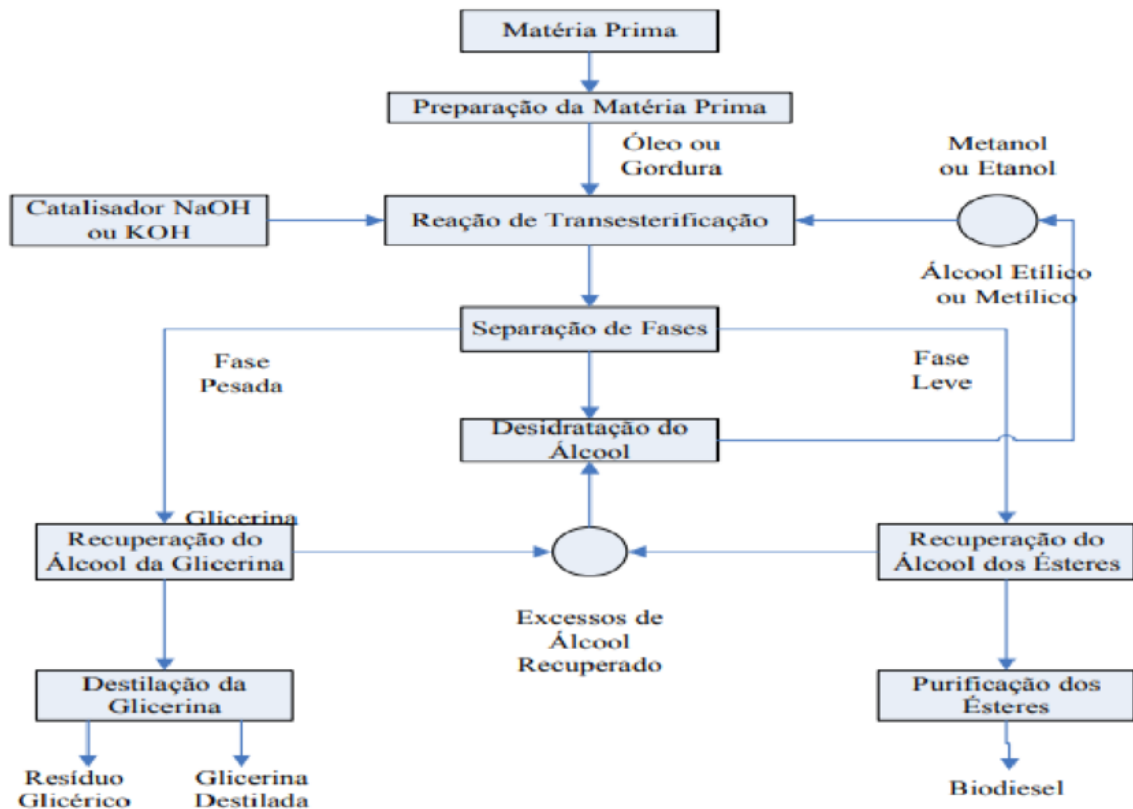
Fonte: Adaptado de Lopes *et al.*, (2020).

Na primeira etapa da reação de transesterificação, o triglicerídeo reage com o álcool gerando ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAAE) monomolecular e diglicerídeo. Então, o diglicerídeo reage com o álcool resultando em FAAE monomolecular e monoglicerídeo. Finalmente, o monoglicerídeo reage com álcool dando origem a FAAE monomolecular e glicerol (Ma *et al.*, 2021).

Os principais fatores que influenciam na eficiência da reação de transesterificação são a temperatura durante a reação, a proporção de álcool:óleo, o tempo reacional, tipo e concentração de catalisador utilizado, teor de ácido graxo livre e teor de água no óleo (Ong *et al.* 2020).

Ao final da reação de síntese, o biodiesel é separado e posteriormente purificado, com o objetivo de reduzir os vários contaminantes. A recuperação do álcool é relevante industrialmente, quando possível, para reinserção no processo. Após a separação de fases o glicerol bruto é obtido, pré-tratado e geralmente comercializado. Porém, mesmo com a extração do excesso desses materiais, o éster obtido ainda pode conter resíduos e impurezas provenientes do processo de reação (Gaio, 2023). A representação esquemática do processo de produção de biodiesel por transesterificação pode ser visualizada através da Figura 3.3.

Figura 3.3 – Diagrama esquemático do processo de produção do biodiesel.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.*, (2019).

3.2.2 Técnicas de purificação de biodiesel

Após a transesterificação, um processo de purificação é necessário para garantir a qualidade do biodiesel produzido. Ou seja, limitar a presença de impurezas no biocombustível a ser usado, como: glicerol, álcool não reagido, catalisador residual, glicerídeos (TG, DG, MG) não reagidos, sabão e água. A presença destes compostos no biodiesel pode causar problemas operacionais e ambientais, e devem ser separados para que os ésteres possam ser usados como combustível (Gomes; Arroyo; Pereira, 2015).

Existem dois métodos geralmente aplicados para remoção de impurezas, que são por via úmida e por via seca; entretanto, a lavagem úmida é o processo de purificação mais difundido e utilizado nas plantas de produção de biodiesel (Fonseca *et al.*, 2019). Embora a lavagem com água seja eficiente e amplamente aplicada após processos em que são utilizados catalisadores homogêneos, ela consome bastante tempo, levando de horas a muitos dias, o que resulta em águas residuais com volume de 2 a 3 vezes maior do que o biodiesel bruto que está sendo lavado. Além disso, ocorre a possibilidade da formação de sabão no efluente, quando se utiliza um catalisador de caráter básico. (Ott *et al.*, 2018; Manaf *et al.*, 2019).

O efluente gerado nesse processo possui elevada carga orgânica, o que aumenta os valores de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO). Além disso, há presença de óleos e graxas (O&G) e variações nos valores de pH, dependendo do método utilizado na etapa de produção. Esses aspectos fazem com que essas águas geradas se apresentem quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico, sendo, do ponto de vista de preservação ambiental, necessária a adoção de técnicas de tratamento para este efluente (Palomino-Romero *et al.*, 2012; Bashir *et al.*, 2018).

Um outro método de purificação é por via seca ou por adsorção. Este método consiste no uso de adsorventes para remoção das impurezas do biodiesel, sendo realizado por resinas de troca iônica, que são compostas por uma matriz insolúvel, na forma de pérolas de 1 a 2 mm de diâmetro, fabricadas de polímeros orgânicos. As resinas ajudam na extração do glicerol e água com certa eficiência, juntamente com sais, sabões e catalisadores, mas tem pouco sucesso na remoção do álcool. O rendimento da adsorção depende de diversos fatores, entre os quais, estão o pH, área de superfície, temperatura, pressão e polaridade dos compostos (Rodrigues; Silva; Andrade, 2019).

No entanto, o emprego dessa técnica também apresenta desvantagens, como a formação de ácidos graxos livres (AGLs) que, por sua vez, aumentam a acidez do combustível. Fazendo-se uso de adsorventes comerciais, há um grande impacto econômico pelo aumento no custo da produção e um grande impacto ambiental devido sua disposição final quando ficam saturados. Uma saída para este problema seria a utilização de bioadsorventes que são biodegradáveis e, geralmente, vem de rejeitos das atividades agroindustriais como madeira, aguapés, alimento, fibra de coco, casca de noz-pecã entre outros (Arenas *et al.*, 2021).

Outra maneira de refinar o biodiesel ou o glicerol é com membrana de filtração. As membranas também são muito utilizadas na limpeza de água e na separação de gás (Ott *et al.*, 2018). De acordo com Dhabhai *et al.* (2016), essa filtração tem grande potencial e promove soluções para muitos problemas ambientais a partir da recuperação de valiosos produtos. A combinação de processos físico-químicos junto ao uso de membranas pode realçar a eficiência da purificação e remoção do glicerol.

3.3 Processo de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM), de modo geral, caracterizam-se pela utilização de membranas baseando-se na permeabilidade seletiva para a separação em duas correntes de composição distintas (permeado e concentrado). Esta membrana funciona como uma barreira que restringe, sob a ação de uma força motriz, total ou parcialmente, o transporte

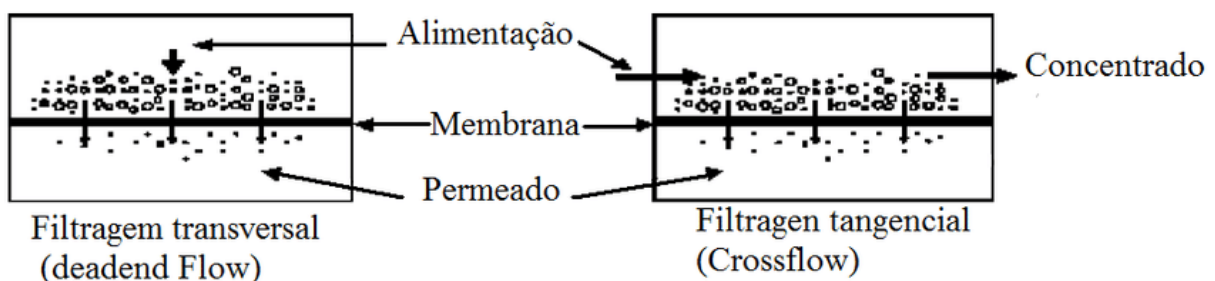
de uma ou várias espécies químicas presentes nestas fases. Este processo pode ser aplicado para concentrar, purificar e separar substâncias de mais variadas espécies e tamanhos (Ferreira, 2021).

Para entender melhor os pormenores desse fenômeno, é importante, a princípio, conhecer mais sobre as características dessas interfaces. Nesse sentido, a depender do tipo de característica que se considera, as membranas podem ser agrupadas de diferentes formas, podendo ser de origem orgânica ou inorgânica, simples ou composta e apresentar-se na forma densa ou porosa. Com isso, os principais aspectos a serem considerados na seleção da geometria adequada são as variáveis do processo e as características da mistura a ser fracionada (Martins, 2023).

Dependendo do tamanho do poro da membrana, os processos de separação por membrana podem ser divididos em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO), em que o tamanho do poro da membrana varia de 0,1–10 μm ; 0,01–0,1 μm ; 0,001 – 0,01 μm ; e 0,0001–0,001 μm , respectivamente (Ostojčić *et al.*, 2020).

A filtração por membranas pode ocorrer de duas maneiras distintas: filtração frontal ou filtração tangencial, conforme ilustrado na Figura 3.4. Na filtração frontal, a alimentação e o permeado escoam perpendicularmente à superfície da membrana. Já na filtração tangencial, a alimentação e o concentrado escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a ela. Neste caso, há a vantagem de que o fluxo paralelo à membrana arrasta consigo uma parte das partículas retidas, de maneira que a deposição de material na superfície da membrana é menor que na filtração frontal (Migliavacca, 2022).

Figura 3.4 – Modos de filtração por membranas.



Fonte: Faria (2016).

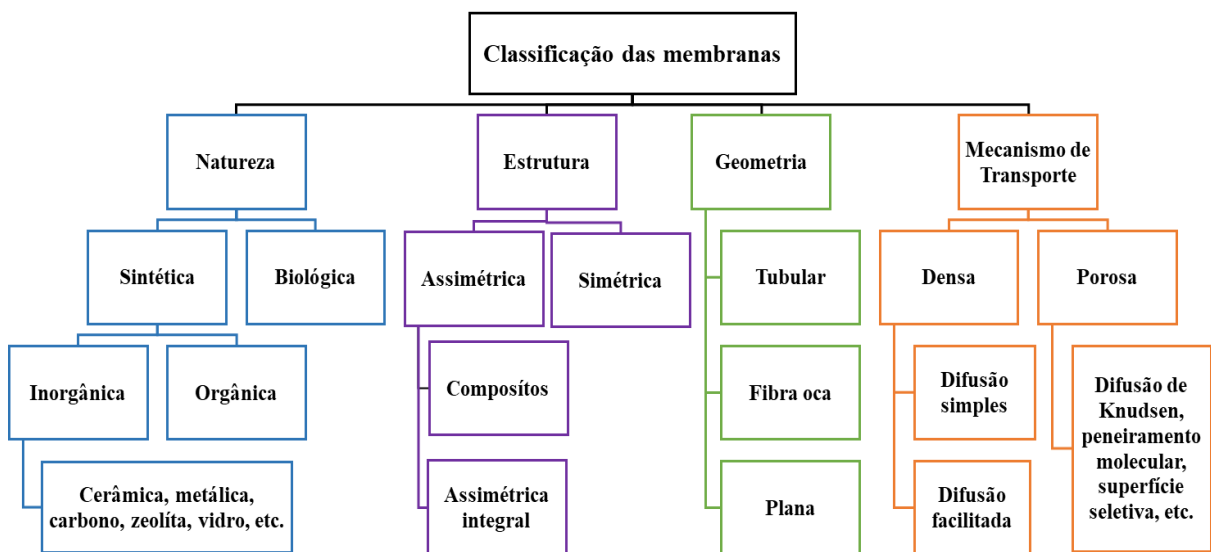
Devido à grande capacidade de substituir alguns processos tradicionais de separação, como sendo uma alternativa promissora desde os primórdios da sua utilização, os processos de

separação por membranas (PSM) vem crescendo cada vez mais nos últimos anos, sendo aplicados no processo produtivo de várias indústrias tais como a química, alimentícia, biotecnologia, farmacêutica, metalúrgica, automotiva, têxtil, bebidas, mineração, entre outras, além de tratamento de águas para usos domésticos (Rodrigues *et al.*, 2018).

3.3.1 Conceitos e classificações

Com o intuito de obter um processo de separação eficiente é necessário conhecer alguns parâmetros do sistema como: os constituintes da mistura gasosa ou líquida e a natureza do material a ser trabalhada, para assim, definir a melhor morfologia de membrana que seja compatível com aplicação desejada (Field *et al.*, 2017). As membranas podem ser classificadas quanto à sua origem, morfologia, estrutura, método de fabricação e material utilizado. A representação geral das formas de classificação das membranas está apresentada na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Classificação geral das membranas.



Fonte: Adaptado de Dai; Ansaloni; Deng, (2016).

Quanto à origem do material, a membrana pode ser biológica ou sintética. As membranas sintéticas podem ser porosas ou não porosas (densas), apresentando-se uma estrutura simétrica (isotrópica) ou assimétrica (anisotrópica) (Terra *et al.*, 2018). Levando em conta a classificação quanto à forma geométrica, as membranas podem ser divididas em planas, tubulares ou com morfologia do tipo fibra oca. Existem várias técnicas para a produção de membranas, a depender da estrutura requerida, que podem utilizar tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos (Tan & Rodrigue, 2019).

Em relação ao material precursor utilizado para sua produção, as membranas podem ser classificadas em orgânicas e inorgânicas. Dentre os materiais orgânicos, os polímeros são os mais utilizados uma vez que produzem membranas eficientes para diferentes aplicações com um baixo custo por meio de técnicas simples. Os materiais poliméricos mais utilizados na fabricação de membranas são a polietersulfona, polisulfona (PS), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polietileno (PE) (Tan & Rodrigue, 2019).

Já as membranas inorgânicas geralmente são produzidas a partir de materiais cerâmicos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 , dentre outros) e apresentam vantagens quando comparadas às poliméricas, que incluem alta estabilidade química e térmica, além de serem resistentes a elevadas pressões (Batista, 2019).

É importante ressaltar que, a morfologia da membrana, o tipo de força motriz empregada, e o mecanismo de transporte, seja por difusão, convecção ou a combinação de ambos, podem definir a capacidade seletiva da membrana (Casadei *et al.*, 2019).

Para as membranas densas, a sua capacidade seletiva dependerá de alguns fatores, como: a afinidade das espécies químicas com o material da membrana e a difusão destas através das membranas, como é o caso dos processos de osmose inversa, pervaporação e permeação de gases (Ismail *et al.*, 2022).

Em membranas porosas, esta capacidade consiste na relação entre o tamanho de partícula das espécies presentes com o diâmetro do poro da membrana (Bernardo *et al.*, 2020). O seu mecanismo de transporte é regido pela força motriz do sistema podendo ser tanto convectivo quanto difusivo. Por exemplo, na ultrafiltração, microfiltração e nano filtração a força motriz é o gradiente de pressão e o transporte do permeado é convectivo. Já para a diálise, sua força motriz é o gradiente de concentração das espécies químicas e o transporte do permeado ocorre através da difusão (Sreedhar *et al.*, 2017).

3.3.2 Membranas poliméricas

As membranas poliméricas comerciais mais utilizadas em processos industriais são de ultrafiltração (UF), microfiltração (MF) e osmose reversa (OR). Estas podem ser fabricadas a partir de vários polímeros, especialmente polisulfona (PS), polietersulfona (PES), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e poliácridonitrila (PAN). Nesta pesquisa, são utilizadas membranas do material polimérico PVDF, sendo este um polímero semicristalino com uma unidade repetitiva — $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$. O PVDF distingue-se pela alta estabilidade mecânica, química e térmica. Este é solúvel em solventes polares apróticos, o que torna possível fabricar membranas a partir dele

usando a tecnologia tradicional de inversão de fase. Membranas fabricadas através deste processo são conhecidas desde a década de 1980 (Boyras *et al.*, 2019).

Tipicamente, membranas poliméricas, principalmente membranas de ultrafiltração e de microfiltração, são produzidas por um processo de inversão de fases. A técnica de inversão de fases é a mais utilizada para preparação de membranas poliméricas devido a sua facilidade na obtenção de membranas com morfologias variadas, ocorrendo através da transformação de uma solução polimérica em estado líquido para o estado sólido (Miller; Paul; Freeman, 2014). O processo tem início com uma desestabilização, que pode ser induzida pela evaporação do solvente utilizado ou pela adição de um não-solvente para o polímero (precipitação por imersão), levando à precipitação do material polimérico. Esse processo de instabilidade da solução tende a separar o polímero em pelo menos duas fases: uma pobre em polímero (que dá origem aos poros) e outra rica em polímero (responsável pela formação da estrutura da membrana) (Tan; Rodrigue, 2019).

3.3.3 Membranas de fibra oca

Apesar da predominância das membranas planas no mercado, pois apresentam a geometria mais simples, as membranas na forma de fibra oca também têm papel fundamental, sendo utilizadas em separação de gases, ultrafiltração, pervaporação e diálise. Essa configuração de membranas feita de materiais poliméricos foram mencionados pela primeira vez por Mahon em suas patentes há mais de 50 anos (Kamali *et al.*, 2019). Como material típico de separação por membrana, a membrana polimérica de fibra oca passou por um rápido crescimento recentemente e está desempenhando um papel cada vez mais importante, atraindo a atenção de cientistas e engenheiros (Turken *et al.*, 2019).

Algumas vantagens das membranas do tipo fibras ocas em comparação com as planas são a boa flexibilidade nos processos, grande área superficial específica e o fato de não necessitarem de suporte ou espaçadores para separar as membranas. Como consequência dessas características, há uma redução na complexidade da fabricação do hardware durante a montagem do módulo e na operação das membranas de fibra oca. Os módulos de membrana de fibra oca têm principalmente a forma de módulo de cilindro. A grande área superficial e a alta densidade de empacotamento contribuem para uma maior produtividade, e as membranas de fibra oca oferecem uma maior eficiência energética para alcançar a mistura completa no módulo (Huang *et al.*, 2021).

3.3.4 Aplicações na indústria

Os processos de membrana têm o potencial de substituir técnicas tradicionais que consomem muita energia, alcançar transporte de massa seletivo e eficiente, melhorar o desempenho e fornecer opções para separações sustentáveis. Atualmente, existem diversos processos bem estabelecidos que se baseiam na separação por membranas, observando-se uma ampla variedade de aplicações. São relatadas aplicações envolvendo biotecnologia, papel e celulose, farmacêuticos, processamento de alimentos, petróleo e dessalinização de água. (Asad; Sameoto; Sadrzadeh, 2020).

Muitos estudos relatam a recuperação de componentes de valor agregado, como antioxidantes, orgânicos e íons de metais pesados, de efluentes industriais usando uma variedade de processos de membrana, incluindo aqueles que utilizam diferencial de pressão (Giacobbo *et al.*, 2017), acionados eletricamente (Gurreri *et al.*, 2020; Handojo *et al.*, 2019), acionados termicamente (Alrehaili *et al.*, 2020; Deshmukh *et al.*, 2018) e extração de solvente assistida por membrana (Poonguzhali *et al.*, 2021).

A destilação por membrana e os cristalizadores de membrana têm sido usados como etapas de intensificação do processo para atingir descarga líquida zero (ZLD) (Dayanandan *et al.*, 2021). Para o processo de absorção gás-líquido, os contactores de membrana são uma das tecnologias de intensificação de processo mais promissoras, com maior área de contato interfacial (fornecida pela membrana) e melhor desempenho de transferência de massa. Além disso, tem-se os biorreatores de membrana (MBR), que são uma tecnologia de tratamento de águas residuais combinando um processo de membrana como tratamento secundário para a remoção de resíduos orgânicos em águas residuais industriais e domésticas. A ultrafiltração com tamanho aumentado (SEUF) foi demonstrada como uma operação de processo intensificado para a remoção e recuperação de vestígios de íons metálicos no lugar da precipitação química (Kavitha *et al.*, 2020). O surgimento da extração por solvente assistida por membrana (MASE) como operação unitária abriu a possibilidade de sua aplicação no tratamento de águas residuais, principalmente para a remoção e recuperação de espécies orgânicas como o fenol de efluentes industriais (Poonguzhali *et al.*, 2021).

Em indústrias alimentícias, os processos com membranas são amplamente utilizados para a recuperação de muitos produtos valiosos, como flavanona, antocianinas, catecol, hidroxitirosol, tirosol, ácido caféico e ácido vanílico (Castro-Muñoz *et al.*, 2018). A recuperação de proteína de soro de leite usando processos de membrana acionados por pressão foi estudada extensivamente (Yorgun *et al.*, 2008) e é adotada em muitas indústrias de laticínios (Wen-qiong *et al.*, 2019). Muitos processos de membrana, como diálise por difusão para recuperação de

ácido (Pavón *et al.*, 2021), nanofiltração para remoção e recuperação de cromo de efluentes de curtume (Stoller *et al.*, 2018) foram relatados.

Nas últimas décadas, tem-se explorado a aplicabilidade do processo de separação por membranas nas etapas de separação e purificação de biodiesel. Verificou-se que a tecnologia de membrana pode reduzir o consumo de água durante a etapa de purificação, levando a um impacto significativo nos custos do processo. Os tipos de membranas mais pesquisados para a aplicação na limpeza do biodiesel são de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), preparadas a partir de polímeros resistentes à solventes ou materiais cerâmicos. Apesar disso, esta tecnologia requer um elevado investimento de capital inicial (Torres *et al.*, 2017).

3.3.5 Tecnologia de membranas na separação e purificação de biodiesel

A tecnologia de membranas pode ser aplicada na purificação de biodiesel para diminuir os custos de produção do biocombustível. Diversos tipos de membranas têm sido usadas e são reportadas na literatura para a purificação do biodiesel. Em geral, membranas cerâmicas ou poliméricas podem ser usadas com diferentes configurações, como fibra oca, espiral ou tubular. Atadashi *et al.* (2011), afirmaram que a introdução desta tecnologia pode minimizar as dificuldades encontradas na separação e purificação do biodiesel. No entanto, ela ainda precisa ser completamente pesquisada e explorada para determinar potenciais aplicações para a separação e purificação da mistura de produtos do biodiesel.

Gomes *et al.*, (2015), em sua pesquisa, atingiram 99,6% de retenção de glicerol usando membranas cerâmicas tubulares de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ com tamanho de poro de 0,2 μm a 2,0 bar. Foi enfatizado que, ao aplicar pressões maiores que 2 bar, ocorreu redução na retenção de glicerol. A mesma observação foi feita por Alves *et al.* (2013).

Atashadi *et al.*, (2014) analisaram a purificação de biodiesel através de membranas cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (0,05 μm), com fluxos de 60-150 $\text{L}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$, temperaturas entre 30 e 50°C e a pressões de 1-3 bar. Os autores obtiveram um biodiesel dentro das especificações internacionais EN 14214. Wang *et al.*, (2019), utilizaram membranas cerâmicas com tamanho de poros de 0,6, 0,2 e 0,1 μm , para remover glicerol livre e sabão presentes no biodiesel. A pressão usada foi de 1,5 bar, e o fluxo de 300 $\text{L}/\text{m}^2\text{ h}$. O teor de glicerol livre sofreu uma redução, passando de 0,261% (m/m) para 0,0152% (m/m).

Torres *et al.* (2017), testaram membranas de PVDF e polisulfona (PS). Sob as condições operacionais de 30 °C e 5 bar, com a adição de 0,5% em peso de água. A membrana de PVDF mostrou um desempenho de separação mais alto, com rejeição de glicerol maior em 19% em

comparação com a membrana de PS. Além disso, as membranas de PVDF também mostraram melhor estabilidade e resistência a solventes, álcalis e temperatura.

Sokac *et al.*, (2020), testaram o processo de purificação em quatro diferentes membranas poliméricas: polietersulfona, poliacrilonitrila, polipropileno e celulose regenerada. Os autores avaliaram o desempenho através do fluxo de permeado e teor de glicerol. O processo usado foi o de ultrafiltração e as membranas de poliacrilonitrila apresentaram melhor desempenho, sendo reutilizadas seis vezes, sem perder a eficácia. Pasae *et al.*, (2020), utilizaram membranas cerâmicas de ultrafiltração de 0,02 μm , obtendo um fluxo de permeação 39,53 L/min à temperatura de 70°C e pressão de 0,86 bar. O biodiesel após a purificação apresentou pureza de 97%.

Tajziehchi *et al.*, (2021), otimizaram o processo de redução de glicerol, diglicerídeos e triglicerídeos através de membranas poliméricas de ultrafiltração (100 kDa) de PVDF no biodiesel. Através da pesquisa, os autores observaram que a adição de água é um parâmetro importante para remoção do glicerol e diglicerídeos; maiores temperaturas aumentam a retenção de glicerol, e que o melhor processo para redução das impurezas do biodiesel é a ultrafiltração.

A Tabela 3.1 apresenta as principais informações a respeito dos trabalhos disponíveis na literatura utilizando a tecnologia de separação por membranas na etapa de separação e purificação de biodiesel.

Tabela 3.1 – Estudos selecionados sobre purificação de biodiesel usando a tecnologia de separação por membrana

Tipo de membrana	Tamanho de poro (µm)	Área superficial (cm²)	Temperatura (°C)	Fluxo de permeado (L/h.m²)	Pressão (bar)	Pureza/Remoção de Glicerol (%)	Referências
Cerâmica	0,2	50	50	60	2	99,6	Gomes <i>et al.</i> , (2015)
Cerâmica	0,05	310	30 – 50	60 – 150	1 – 3	80 – 96	Atashadi <i>et al.</i> , (2014)
Cerâmica	0,1 – 0,6	450	60	300	1,5	> 90	Wang <i>et al.</i> , (2019)
Polimérica	-	14,6	30 – 40	2,3 – 18,1	5	48 – 67	Torres <i>et al.</i> , (2017)
Polimérica	0,2	13,4	25	-	4	57 – 95	Sokac <i>et al.</i> , (2020)
Cerâmica	0,02	-	70	39,53	0,86	97	Pasae <i>et al.</i> , (2020)
Polimérica	-	15	20 – 60	12 – 25	1 – 5	93 – 96	Tajziehchi <i>et al.</i> , (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

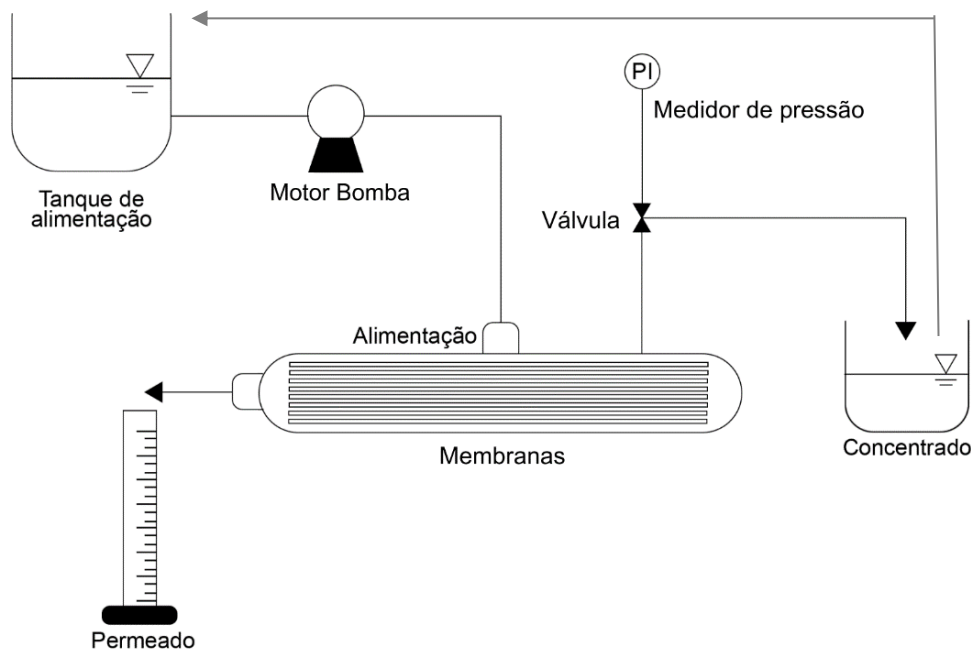
4. Metodologia

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado no Laboratório de Energias Alternativas e Fenômenos de Transporte (LEAFT) em conjunto com o Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e demais laboratórios do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.1 Montagem do sistema de bancada

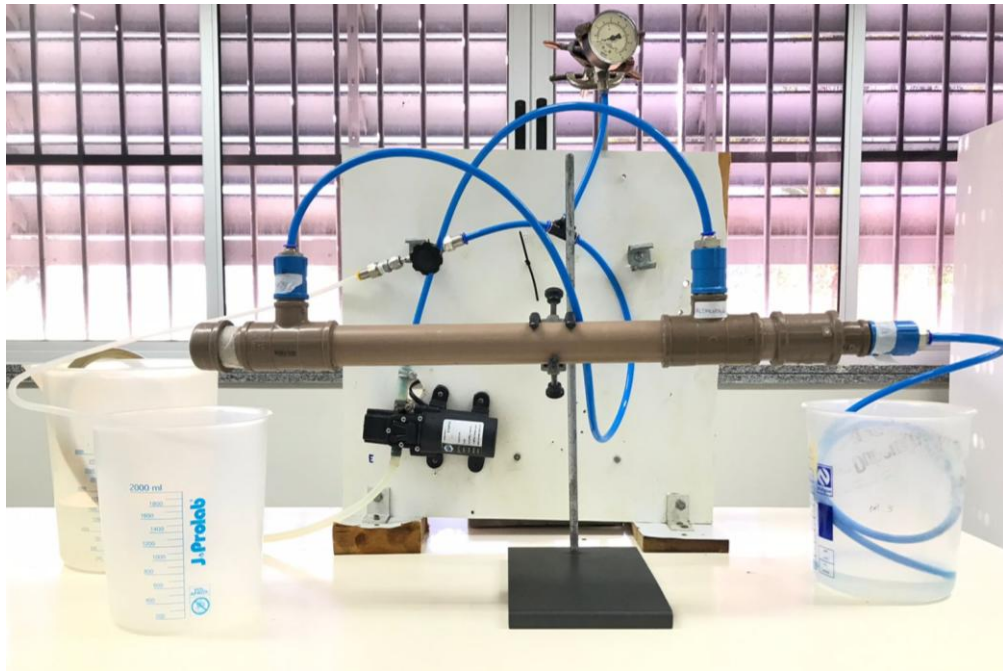
Para a realização dos experimentos, foi construído um sistema de permeação de bancada constituído de um conjunto motor - bomba (SABD150P, SuperAgri) com capacidade de bombeamento de 9 L/min, um módulo contendo as membranas de ultrafiltração do tipo fibra oca, mangueira de alta pressão, tubo de material PVC, conexões, válvula e manômetro (0 a 10 bar), visando a medição da pressão do sistema. A representação do sistema está ilustrada na Figura 4.1, o sistema montado em laboratório está apresentado na Figura 4.2 e as suas principais características estão descritas na Tabela 4.1.

Figura 4.1 – Sistema de permeação de bancada.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 4.2 – Sistema de permeação montado em laboratório.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 4.1 - Características do módulo de membrana.

Tipo de membrana	Ultrafiltração
Material polimérico	Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)
Diâmetro externo da membrana (mm)	1,780
Diâmetro interno da membrana (mm)	0,813
Diâmetro do módulo (mm)	20
Comprimento do módulo (cm)	19
Volume do módulo (cm ³)	59,70
Área de membrana (m ²)	0,02
Densidade de empacotamento (m ² /m ³)	2350,53

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

As membranas poliméricas utilizadas na pesquisa são similares às estudadas por Ornelas (2021) e foram cedidas pela *Start-up* Vitaltec Engenharia (2021). São membranas de ultrafiltração de fluoreto de polivinilideno (PVDF) produzidas a partir de soluções do polímero em solvente nmetilpirrolidona (NMP), usando PVP e PEG4000 como aditivo.

O módulo foi confeccionado utilizando 16 feixes de fibras das membranas de ultrafiltração de PVDF (Figura 4.2), coladas com resina epóxi para selar as extremidades. Os

parâmetros de pressão de operação e volume de alimentação da mistura foram definidos de acordo com os testes realizados, de modo a proporcionar as melhores condições de operação, favorecendo a eficiência do processo de separação.

Figura 4.3 – Membranas poliméricas de fibra oca.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

4.2 Caracterização das membranas e do módulo

As membranas foram caracterizadas quanto às propriedades de transporte, propriedades de separação (rejeição), determinação do ângulo de contato e análise morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.1 Análise Morfológica

Previamente à análise foi realizada uma sequência de tratamento com solventes para secar a membrana sem que ocorresse o fechamento dos poros. O tratamento foi feito com a diminuição gradual da tensão superficial do solvente, iniciando com a submersão em água, que possui tensão superficial mais elevada (72 mN/m); logo após, o etanol (22 mN/m) e por último, o hexano (18,4 mN/m). Os solventes ficaram em contato com as fibras por um período de 24h cada um. A realização desse procedimento é necessária porque, segundo Trindade (2010), um gradiente de tensão superficial muito elevado do solvente pode provocar colapsos e alterações na estrutura dos microporos da membrana.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de avaliar a morfologia das membranas na seção transversal, superfície interna e superfície externa, sendo realizada com filamento de tungstênio e em alto vácuo. Os cortes das fibras foram realizados após resfriamento por nitrogênio líquido para evitar deformações durante a fratura, em seguida,

foram colados nos *stubs* (porta amostras). Logo após, as amostras foram recobertas por uma camada fina de ouro através de uma metalizadora. Após o recobrimento, as amostras são submetidas a análise em microscópio eletrônico de varredura Vega 4, Tescan.

4.2.2 Determinação de Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato entre o líquido e a superfície superior das membranas foram realizadas a partir de um equipamento automatizado DSA100, Krüss, conforme descrito por Padilha (2016). A membrana é aderida a um suporte posicionado em frente a uma câmera de alta resolução e abaixo de uma seringa automática com volume definido previamente via computador. As imagens do contato da gota com a superfície da membrana são registradas por uma câmera acoplada ao computador que armazena e calcula o ângulo de contato das imagens geradas através da equação de Young-Laplace (Equação 1).

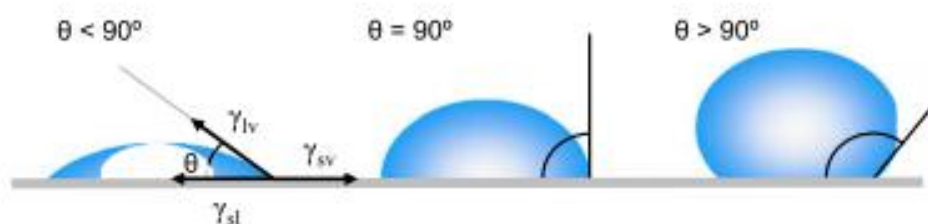
$$\cos \theta_{\gamma} = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{GL}} \quad (1)$$

Em que: γ são as tensões superficiais das interfaces SG, SL e GL, respectivamente, sólido-gás, sólido-líquido e gás-líquido; e o ângulo $\theta_{\gamma} \in [0, \pi]$.

Para avaliar a situação inicial da energia superficial das membranas formadas, o ângulo de contato foi medido num intervalo máximo de 1 minuto após depositada a gota, sendo esta medida chamada de ângulo de contato estático.

Ao medir o ângulo de contato com que uma gota fica na superfície, é possível caracterizá-la quanto à capacidade de molhamento; quando menor que 90° , pode-se considerar que a superfície é molhada pelo líquido (hidrofílica), porém se os ângulos forem maiores que 90° , caracterizam-se como superfície não molhante (hidrofóbicas). A demonstração do comportamento da gota com a superfície do sólido pode ser observada na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Demonstração do ângulo de contato entre a gota e a superfície do sólido.



Fonte: Yuan; Lee (2013).

4.2.3 Teste de Permeabilidade Hidráulica

A determinação da permeabilidade hidráulica do módulo foi realizada através de testes de permeação utilizando água destilada, conforme procedimento descrito por Ornelas (2021). Primeiramente, realizou-se a compactação das fibras, através da pressurização do módulo a 2 bar e com troca de água a cada 30 minutos, por 1 hora. Após esta etapa, a água do sistema foi trocada e ajustou-se para a pressão desejada, iniciando o teste de permeabilidade. A medição de tempo de permeação foi feita utilizando um cronômetro e uma proveta para o cálculo da vazão do permeado. O teste de permeabilidade hidráulica foi realizado nas pressões de 1, 1,5, 2,0 e 2,5 bar.

A permeabilidade hidráulica é calculada através da Equação 2, oriunda da Lei de Darcy:

$$P_w = \frac{Q_w}{(A \times \Delta P)} \quad (2)$$

Em que: P_w é a permeabilidade hidráulica (L/h.m².bar); Q_w é a vazão de água permeada (L/h); A é a área de permeação da membrana (m²); ΔP é a diferença de pressão manométrica entre a alimentação e concentrado (bar).

Para determinar o valor médio de permeabilidade hidráulica teórica, os dados de fluxo de permeado (Q_w/A) e de pressão são plotados em um gráfico. A equação da relação Fluxo *versus* Pressão é do tipo $y = ax$, uma vez que obrigatoriamente deve passar pelo ponto (0,0). Dessa forma, o coeficiente angular da reta obtida desta relação corresponde ao valor de permeabilidade hidráulica teórica do módulo.

4.2.4 Teste de Rejeição a Solutos

A propriedade de separação das membranas (rejeição) foi avaliada em testes de permeabilidade fazendo uso de soluções com solutos de massa molar conhecida. Os solutos utilizados nos testes foram a polivinilpirrolidona (PVP) K30 (ACS Científica, ≥ 99%) (40 kDa), polivinilpirrolidona (PVP) K90 (ACS Científica, ≥ 99%) (360 kDa) e albumina bovina (BSA) (Sigma-Aldrich, ≥ 96%) (66 kDa). O procedimento é semelhante ao descrito no teste de permeabilidade (Item 4.2.3), porém utiliza-se uma solução de, aproximadamente, 1 g/L do respectivo soluto no tanque de alimentação.

Para a realização desta análise, foram construídas curvas de calibração com diferentes concentrações dos solutos. A concentração do soluto é medida pela absorvância em espectrofotômetro UV/Vis, utilizando os comprimentos de onda de 212 e 278 nm, para os

solutos PVP e BSA, respectivamente. A retenção representa a fração de um componente presente na solução de alimentação que é retida pela membrana e calcula-se através da Equação 3.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (3)$$

Em que: R é o valor de retenção (rejeição); C_p é a concentração do componente na corrente de permeado e C_a é a concentração do componente na corrente de alimentação, ambas em valores de absorbância.

4.3 Separação das misturas e determinação da eficiência de separação

As membranas escolhidas para compor o sistema de permeação foram aplicadas na separação de misturas representativas da composição do biodiesel. A escolha da composição da mistura foi feita de acordo com o trabalho desenvolvido por Gomes *et al.*, (2010), levando em consideração os principais produtos provenientes da síntese do biodiesel.

As misturas de ácido oleico (LabSynth, $\geq 98,5\%$), álcool etílico (Êxodo Científica, $\geq 99,5\%$) e glicerina (ACS Científica, $\geq 99,5\%$) foram utilizadas como ensaios preliminares para avaliar a capacidade prévia de separação das membranas. Em seguida, as membranas foram aplicadas na separação de misturas com oleato de etila (QuimiSul, $\geq 98\%$), álcool etílico (Êxodo Científica, $\geq 99,5\%$) e glicerina (ACS Científica, $\geq 99,5\%$). A utilização de misturas de três componentes representativos possui como objetivo simplificar o sistema a ser estudado nos experimentos de separação

Para diferenciar as misturas, propôs-se a seguinte nomenclatura: AC75 – mistura com 75% de ácido oleico na composição; AC80 – mistura com 80% de ácido oleico na composição; AC85 – mistura com 85% de ácido oleico na composição; OE75 – mistura com 75% de oleato de etila na composição; OE80 – mistura com 80% de oleato de etila na composição; e OE85 – mistura com 85% de oleato de etila na composição. As concentrações propostas neste trabalho para as misturas representativas do biodiesel estão expressas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Concentrações propostas para as misturas representativas do biodiesel.

Componente	Concentração (% m/v)					
	AC75	AC80	AC85	OE75	OE80	OE85
Ácido oleico	75,0	80,0	85,0	-	-	-
Oleato de etila	-	-	-	75,0	80,0	85,0
Álcool etílico	12,5	10,0	7,5	12,5	10,0	7,5
Glicerina	12,5	10,0	7,5	12,5	10,0	7,5

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os experimentos foram conduzidos em um sistema com recirculação, em temperatura ambiente, pressão de 1 bar, durante 100 minutos, com intervalo de 20 minutos entre os tempos de coleta. A cada tempo, foram retiradas amostras da corrente de permeado para avaliar a eficiência de separação, através da determinação da porcentagem de retenção do ácido oleico ou oleato de etila.

4.3.1 Índice de acidez

A determinação da porcentagem de retenção (%R) do ácido oleico por meio das membranas foi feita através da análise físico-química de índice de acidez, adaptada do método Ca 5a-40 (AOCS, 2009).

Transferiu para um erlenmeyer de 125 mL, dois gramas da amostra a ser analisada, adicionou ao recipiente 25 mL de solução neutra de éter etílico: álcool etílico, (2:1). Adicionou à solução duas gotas de indicador alcoólico fenolftaleína 1% e titulou com solução KOH 0,1 N até o aparecimento da coloração rósea. A análise foi realizada no ácido oleico puro, na mistura inicial do tanque de alimentação e nas amostras da corrente de permeado. O índice de acidez é determinado como sendo a razão do volume de base gasto na titulação pela massa da amostra analisada, conforme a Equação 4.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (4)$$

Em que: V é o volume em mL de KOH gasto na titulação; f é o fator de correção da solução de KOH; P é a massa em gramas da amostra; 5,61 é o equivalente grama de KOH (solução 0,1 N).

4.3.2 Índice de éster

A determinação da porcentagem de retenção (%R) do oleato de etila por meio das membranas foi feita através da análise físico-química de índice de éster, conforme descrita pelo Instituto Adolf Lutz (IAL, 2008). O procedimento experimental para a determinação desse parâmetro é realizado através do índice de acidez e índice de saponificação.

Para a determinação do índice de acidez, pesou-se cerca de 2 g da amostra em um erlenmeyer, adicionou-se cerca de 5 mL de álcool etílico (95%) com agitação, 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% e titulou-se com solução 0,1 N de hidróxido de sódio até que ocorresse a mudança da cor da solução de incolor para rósea.

À solução resultante da titulação, adicionou-se 20 mL de solução de hidróxido de potássio 4%, transferiu-se para um balão de fundo chato, acoplou-se a um condensador de refluxo e aqueceu-se a ebulição por 30 min. Após resfriamento da solução, adicionou-se 2 gotas de solução alcoólica 1% de fenolftaleína e titulou-se com uma solução 0,5 N de HCl até que ocorresse a mudança de cor da solução de rósea para incolor.

Realizou-se uma titulação em branco onde estavam presentes todos os reagentes com exceção da amostra. A diferença entre os dois volumes de solução de HCl está relacionada com a quantidade hidróxido de potássio gasto na saponificação dos ésteres presentes na amostra.

Por fim, o índice de éster foi calculado pela diferença entre os valores de índice de acidez e índice de saponificação, conforme as equações 5, 6 e 7:

$$IA (mg KOH. g^{-1}) = \frac{V_{KOH} \times PM_{KOH} \times N_{KOH}}{P} \quad (5)$$

$$IS (mg KOH. g^{-1}) = \frac{(V_{HClB} - V_{HClAM}) \times PM_{KOH} \times N_{HCl}}{P} \quad (6)$$

$$IE (mg KOH. g^{-1}) = IS - IA \quad (7)$$

Em que:

V_{KOH} é o volume de KOH gasto; PM_{KOH} é o peso molecular do KOH; N_{KOH} é a normalidade da solução de KOH; V_{HClB} é o volume de HCl gasto na titulação do branco; V_{HClAM} é o volume de HCl gasto na titulação da amostra; N_{HCl} é a normalidade da solução de HCl; P é o peso da amostra em gramas.

4.3.3 Porcentagem de Retenção (%R)

A porcentagem de retenção (%R) do ácido oleico e do oleato de etila do módulo é equivalente a eficiência de separação das membranas. Conforme descrito por Gomes *et al.*, (2010), o quociente da diferença de concentração da corrente de alimentação e da corrente de permeado, representa o valor de retenção do componente avaliado. O parâmetro é determinado de acordo com a Equação 8.

$$\%R = \left[\left(\frac{C_{al} - C_{per}}{C_{al}} \right) \times 100 \right] \quad (8)$$

Em que: %R é a retenção do composto de interesse; C_{al} representa a concentração do composto na alimentação e C_{per} representa a concentração do composto na corrente de permeado.

4.4 Análise estatística

Os resultados do presente estudo foram representados graficamente com o auxílio do programa Origin 2024. A análise dos dados foi realizada com distribuição fatorial: cinco tempos, três formulações, dois tipos de misturas. Os dados obtidos passaram por análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de comparação de médias de Tukey para determinar diferenças significativas no coeficiente de retenção (%) ($p \leq 0,05$). O software estatístico utilizado foi o *Assistat 7.7* (UFCEG, Brasil). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das membranas

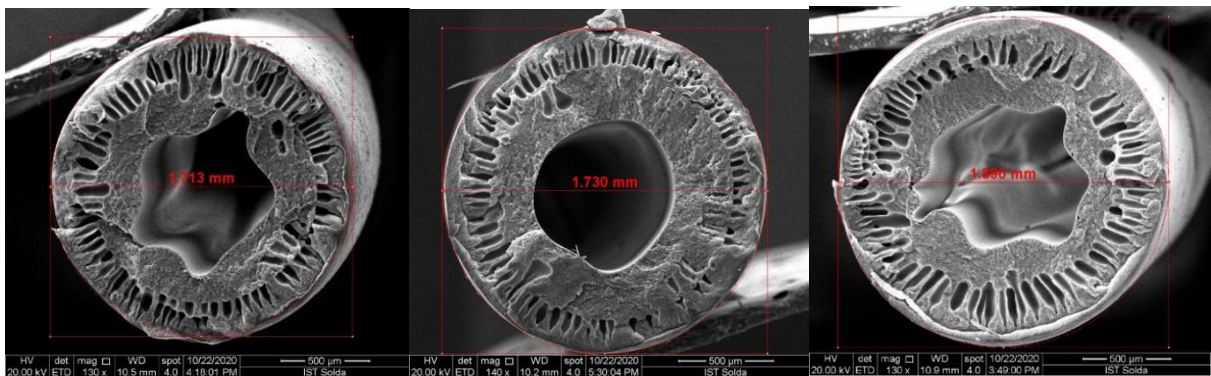
5.1.1 Análise morfológica (MEV)

Seção transversal

A análise realizada pelo MEV tem como objetivo avaliar a morfologia, determinar os diâmetros externo e interno, o formato do lúmen e as características dos poros

A Figura 5.1 apresenta as micrografias das seções transversais de três amostras de membranas de PVDF com a indicação de seus respectivos diâmetros externos. A partir da análise dessas amostras, obteve-se o diâmetro externo médio de 1,780 mm, diâmetro interno médio de 0,813 mm e espessura média de 0,484 mm. Esses valores médios foram usados para o cálculo da área do módulo.

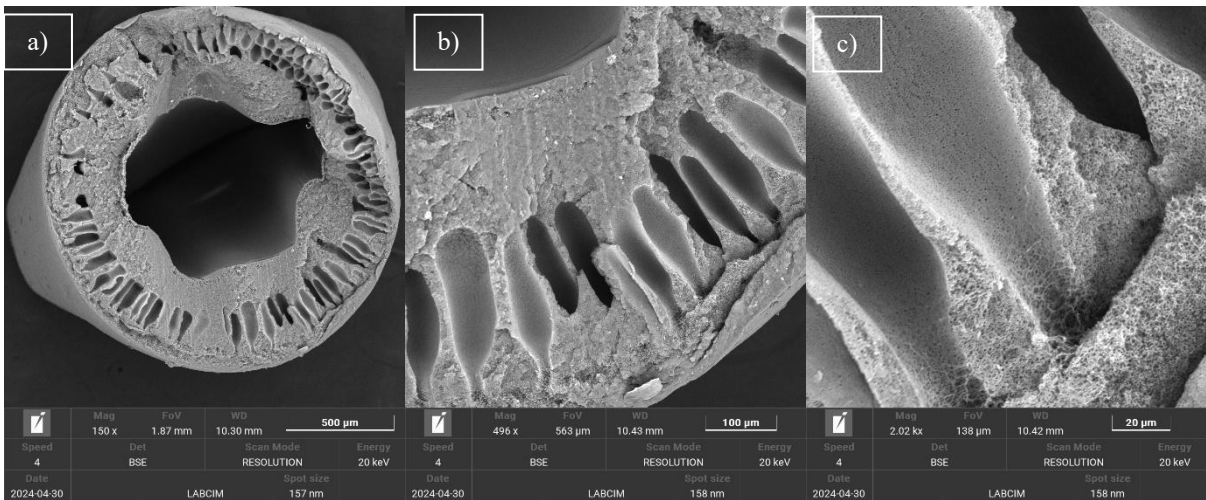
Figura 5.1– Micrografias de MEV das seções transversais de membranas de PVDF com indicação de diâmetros externos.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Na Figura 5.2, é possível observar os detalhes da seção transversal da membrana em três níveis de ampliação. Com aumento de 150X (a) é visível um lúmen centralizado e relativamente circular. Essas características são muito importantes para integridade das membranas. De acordo com Radjabian & Abetz (2020), a formação de qualquer morfologia imperfeita é indesejável, como formação de ranhuras no contorno do lúmen, geometria transversal não uniforme e superfícies internas ou externas irregulares influenciam desfavoravelmente na resistência mecânica da membrana.

Figura 5.2 – Micrografias de MEV da seção transversal da membrana de PVDF: a) lúmen; b) macroporos; c) microporos.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

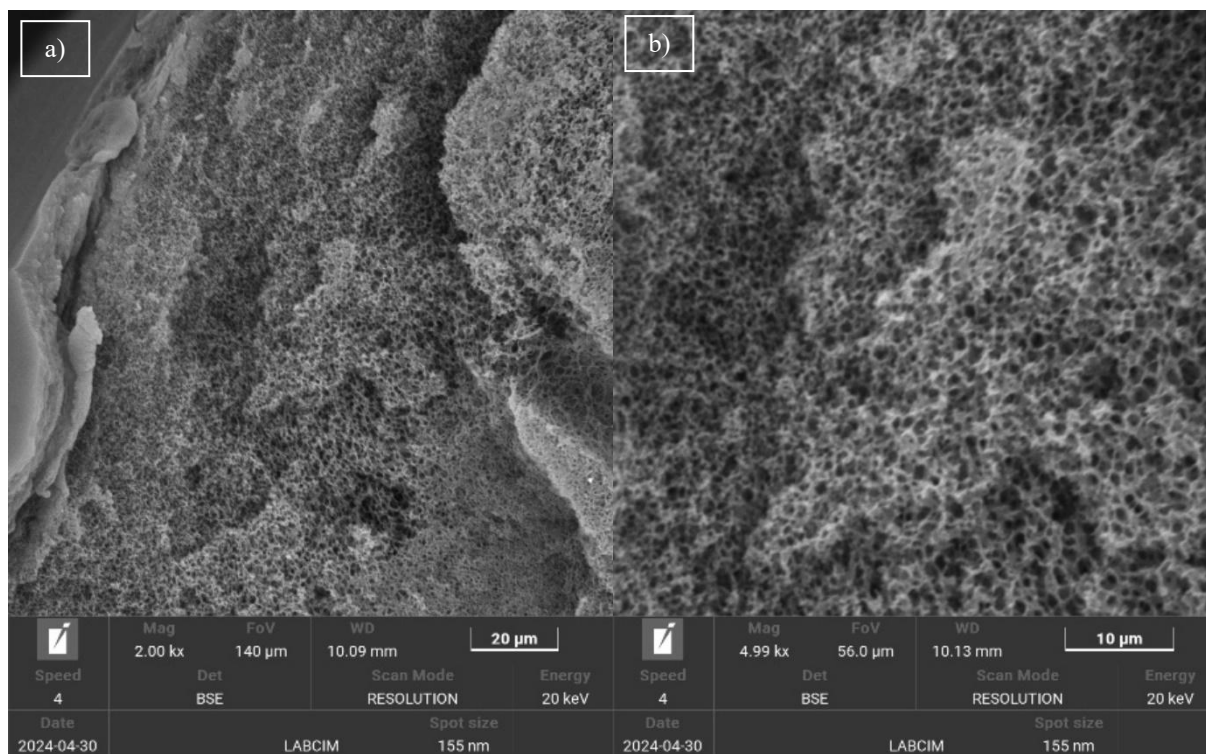
Analisando ainda a Figura 5.2, é visto que a membrana apresentou uma estrutura tipicamente assimétrica com a presença de poros e macroporos em toda seção transversal (a). Percebe-se também, a presença de superfície interna um pouco mais espessa do que a superfície externa, e entre elas uma camada intermediária porosa, constituída pelos macroporos ou “*fingers*” (b).

Durante o processo de inversão de fases uma morfologia assimétrica pode ser formada nas membranas do tipo fibra oca constituída de uma região esponjosa (*sponge-like*) e uma região com estrutura porosa (*finger-like*) que pode se assemelhar a microcanais longos, retos, cilíndricos ou altamente empacotados. Em membranas poliméricas, essas estruturas do tipo *finger-like* são constituídas por macrovazios (Lee *et al.*, 2015). Os *fingers* (c) apresentam-se bem distribuídos e possuem regularidade no tamanho, o que traz uma característica morfológica mais uniforme para a membrana.

A presença dessa estrutura está relacionada à precipitação com atraso da membrana quando ela entra em contato com o banho de não-solvente (Ferreira *et al.*, 2018). Essa característica garante bons valores de permeabilidade, mas por outro lado, são considerados pontos de fragilidade na estrutura da membrana, caso encontrados em grande quantidade. A formação de *fingers* pode ser desejável ou não dependendo do processo ao qual a membrana será aplicada. Em processos de alta pressão a presença desses poros alongados pode levar a compactação ou colapso da membrana. No entanto, essa estrutura é adequada para processos

de ultrafiltração (Ferreira, 2018). Além disso, a membrana de PVDF estudada possui uma elevada espessura, o que sugere uma boa resistência mecânica e integridade física.

Figura 5.3 – Micrografias de MEV da membrana de PVDF em regiões centrais da seção transversal: a) microporos próximos a camada externa; b) microporos próximos ao lúmen.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A Figura 5.3 demonstra a estrutura porosa da membrana na seção transversal em maior detalhe, com aumento de 2000X (a) e 5000X (b). É possível observar a presença de poros ao longo de toda a seção transversal, ainda é visto uma variação no tamanho dos poros, com formatos esféricos distribuídos de maneira não uniforme; dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana (Nikkola *et al.*, 2014). Além disso, as micrografias demonstram uma elevada densidade de poros interconectados, característica que pode aumentar os fluxos no interior da membrana e resultar em maior permeabilidade.

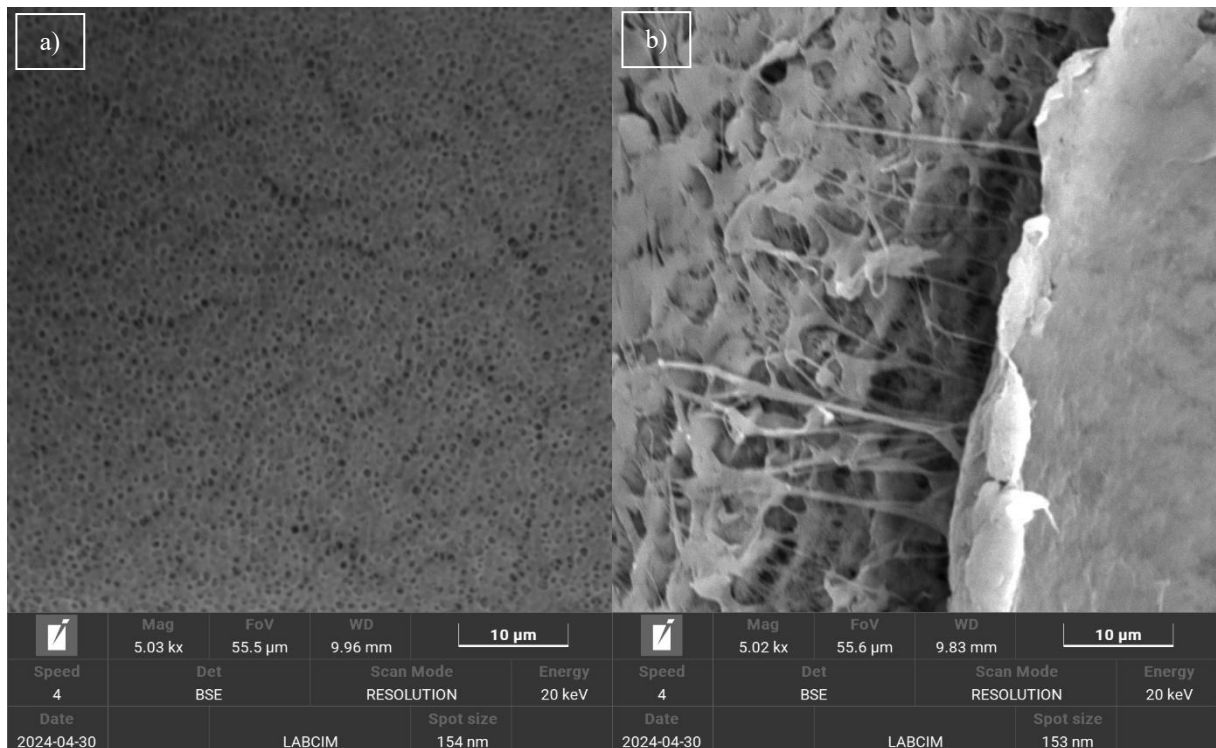
A morfologia observada é semelhante aos resultados obtidos por Ferreira *et al.*, (2021), que desenvolveu membranas poliméricas de formato fibra oca e encontrou uma grande concentração de poros em toda sua seção transversal, com poros menores, ligeiramente uniformes e em formato esférico. O autor atribuiu essa característica ao aditivo utilizado (PVP K90), que possui alta massa molar, aumentando a razão de entrada de não solvente e saída de solvente durante o processo de inversão de fase, resultando assim em membranas mais porosas (Ferreira *et al.*, 2019).

Superfície interna e externa

A análise de MEV realizada para as superfícies interna e externa da membrana foram feitas em ampliações de até 5000X. Ampliações maiores que 3000X apresentaram grande queda de resolução e constituem uma restrição do equipamento de microscopia utilizado. Dessa forma, não foi possível avaliar efetivamente a estrutura dos poros, uma vez que, conforme esperado para uma membrana de ultrafiltração, os poros estão na faixa de nanômetros, sendo necessário ampliações entre 20000X e 50000x.

Entretanto, as ampliações feitas foram suficientes para ilustrar as características morfológicas gerais da superfície da membrana. As micrografias da superfície interna da fibra podem ser observadas nas Figuras 5.4 e as micrografias da superfície externa da fibra estão expostas na Figura 5.5.

Figura 5.4 – Micrografias de MEV da superfície interna da fibra de PVDF: a) superfície interior porosa; b) ampliação na abertura.



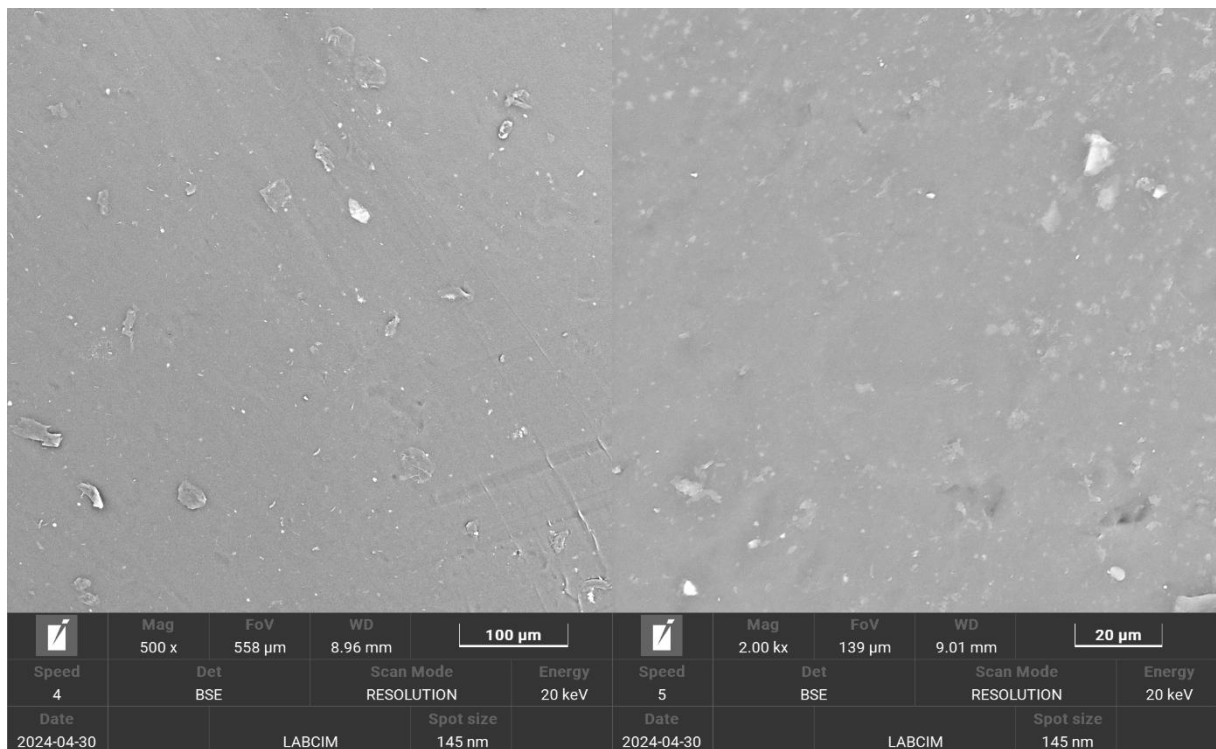
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A Figura 5.4 possui ampliação de 5000X, no lado (a) é possível observar uma superfície irregular e bastante porosa. A superfície interior à fibra possui essa característica rugosa e com poros de tamanhos irregulares, não sendo possível capturar com mais detalhes dessa área. No

lado (b), está apresentada a região do corte, sendo possível notar a área em que foi realizado o corte e a presença dos poros.

Em relação a superfície externa da membrana (Figura 5.5), não foi possível capturar de forma detalhada a sua estrutura, apenas a presença de algumas ranhuras, sendo necessário um equipamento mais potente para avaliar sua morfologia. Entretanto, observa-se que a superfície interna possui uma morfologia como poros maiores do que a superfície externa, em concordância com o que havia sido apresentado também na seção transversal, onde as camadas próximas do lúmen demonstravam maior quantidade e tamanho de poros.

Figura 5.5 – Micrografias de MEV da superfície externa da membrana de PVDF.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

5.1.2 Ângulo de contato

O ângulo de contato, também chamado de ângulo de molhamento, é uma medida indireta das forças de aderência e coesão entre as interfaces de dois materiais distintos. A tensão superficial do líquido permite avaliar características qualitativas e quantitativas da superfície do sólido sobre o qual é depositado. A interação entre o líquido e o sólido faz com que o ângulo de contato seja o método mais utilizado para medir tensão superficial de sólidos (Medeiros *et al.*, 2017).

O experimento consiste em depositar uma gota de água na superfície da membrana e medir o ângulo formado entre elas com o intuito de avaliar o grau de molhamento da membrana. Quanto maior for o ângulo formado, menor é a interação entre a membrana e a água e, conseqüentemente conclui-se que a superfície é mais hidrofóbica. Nesta pesquisa, além da água, mediu-se o ângulo de contato para o ácido oleico, oleato de etila e glicerina. Dessa forma, é possível observar a interação da membrana polimérica de PVDF com os componentes das misturas avaliadas.

A Tabela 5.1 apresenta o valor médio de ângulo de contato da membrana de PVDF utilizado no desenvolvimento da pesquisa.

Tabela 5.1 - Valor médio de ângulo de contato da membrana para os líquidos avaliados.

Amostra	Água	Glicerina	Ácido oleico	Oleato de etila
Membrana PVDF	87,80° ± 0,65	78,70° ± 0,58	107,5° ± 0,49	104,7° ± 0,72

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Conforme Njobuenwu *et al.*, 2007, a condição $\theta < 90^\circ$ indica que o sólido é molhado pelo líquido (hidrofilico) e $\theta > 90^\circ$ indica não molhante (hidrofóbico), com os limites $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ definindo molhamento completo e completo não molhante, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, observa-se que a membrana utilizada possui valor médio para ângulo de contato com a água de 87,80°. Diante disso, pode-se afirmar que a membrana de PVDF apresenta comportamento inclinado ao hidrofilico. Comportamento semelhante foi observado em relação a glicerina, o ângulo de contato médio calculado foi de 78,70°. Este valor indica que a membrana de PVDF é molhada pela glicerina. A presença de poros na superfície da membrana é um fator que contribui para a variação do ângulo de contato. Os poros superficiais podem alterar o comportamento de espalhamento do líquido, aumentando assim o seu caráter hidrófilo, que poderá contribuir para uma melhoria da permeação da água através da membrana (Oliveira, 2017).

Wu *et al.*, 2020 em seu estudo produzindo membranas modificadas de PVDF obtiveram resultados de ângulo de contato com a água com comportamento diferente ao encontrado no presente trabalho, variando de 90,1° a 90,7° para a membrana sem a modificação, apresentando comportamento inclinado à hidrofobicidade. Segundo Viero (2006), uma das principais características das membranas, sempre fornecidas pelos fabricantes, para qualquer processo de separação por membranas, é a hidrofilicidade. As membranas hidrofílicas apresentam fluxos permeados maiores do que as membranas hidrofóbicas para soluções aquosas, tal fato, está de acordo com os resultados obtidos no teste de permeabilidade hidráulica.

Os valores de ângulo de contato obtidos para o ácido oleico ($107,5^\circ$) e oleato de etila ($104,7^\circ$), indicam que a superfície da membrana não foi molhada pelos líquidos avaliados. Portanto, a membrana polimérica de PVDF apresentou-se, teoricamente, com comportamento oleofóbico. Embora não tenha sido possível encontrar trabalhos na literatura que tenham realizado esta análise com os mesmos líquidos desta pesquisa, este resultado corrobora com o observado nos experimentos de separação. Por apresentar-se como não molhante, a interação desses componentes com a superfície da membrana é baixa, facilitando a sua rejeição e não passagem pelos poros.

5.1.3 Permeabilidade hidráulica

O parâmetro de permeabilidade depende não só das características da membrana, como do material e morfologia, mas também da solução e da temperatura de operação. Denomina-se permeabilidade hidráulica quando o fluido utilizado é a água e esta medida serve para caracterizar a membrana, além de indicar o grau de integridade dela. Além da permeabilidade, também é possível determinar a vazão e o fluxo volumétrico de permeado através deste teste. Os valores de vazão (L/h) e fluxo volumétrico ($L/m^2.h$) do módulo confeccionado estão descritos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Valores médios obtidos de vazão e fluxo volumétrico.

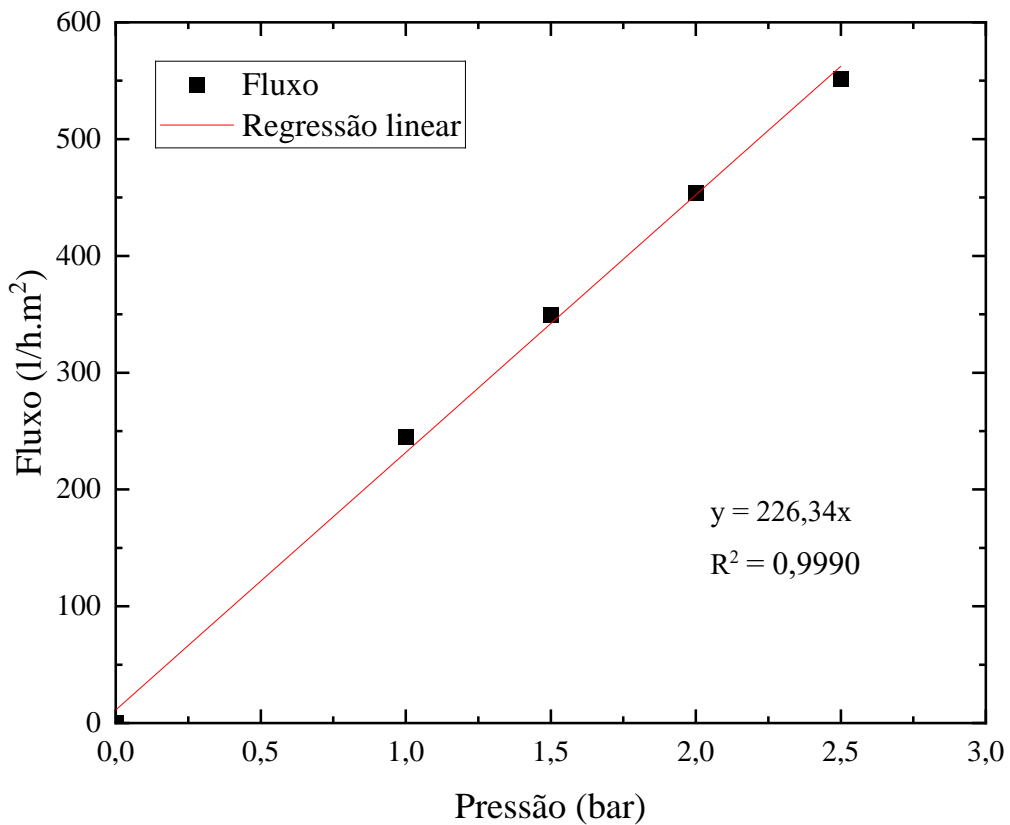
Propriedade	Pressão (bar)			
	1	1,5	2	2,5
Vazão (L/h)	$2,83 \pm 0,01$	$4,04 \pm 0,01$	$5,27 \pm 0,04$	$6,36 \pm 0,06$
Fluxo volumétrico ($L/m^2.h$)	$244,89 \pm 0,91$	$349,51 \pm 1,21$	$454,19 \pm 3,80$	$551,23 \pm 5,21$

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Conforme a Tabela 5.2, tanto a vazão quanto o fluxo de permeado são diretamente proporcionais à pressão, ou seja, no decorrer do teste, com o aumento da pressão, os valores de vazão e fluxo também aumentaram.

A permeabilidade hidráulica teórica da membrana é calculada a partir da linearidade de um gráfico plotado dado pelo fluxo permeado em função da pressão (Figura 5.6), sendo considerada como o coeficiente angular da reta ajustada dos dados experimentais, com coeficiente linear igual a zero, de acordo com a lei de Darcy.

Figura 5.6 – Gráfico Fluxo versus Pressão.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

De acordo com o gráfico ilustrado na Figura 5.6, o comportamento do fluxo de permeado mostrou-se linear para a membrana utilizada no presente trabalho, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9990. O valor de permeabilidade hidráulica teórica deste módulo foi de 226,34 L/h.m².bar, estando de acordo com o destacado por Habert, Borges e Nogueira (2006). Segundo os autores, a permeabilidade hidráulica em membranas de ultrafiltração ocorre, em geral, próximo de 200 L/h.m².bar.

Dessa forma, os resultados desse estudo estão dentro do esperado para membranas de ultrafiltração e estão em concordância com os resultados encontrados por Harnnecker (2023), que desenvolveu membranas poliméricas de ultrafiltração e encontrou valores de permeabilidade hidráulica das membranas entre 148 e 340 L/m².h.bar, tendo a polisulfona (PSU) como polímero e usando a técnica de inversão de fases. Valores semelhantes também foram encontrados por Ornelas (2021), que observou valor médio de permeabilidade de 217,69 L/m².h.bar em membranas poliméricas de PVDF; e por Cardoso (2023), que avaliou membranas de fibra oca cerâmicas e obteve valores de permeabilidade hidráulica de 247,00 L/m².h.bar.

5.1.4 Rejeição a solutos

A rejeição de solutos macromoleculares é uma métrica importante do desempenho de membranas de fibra oca de ultrafiltração e ela está relacionada a características como porosidade, espessura, tamanho e densidade dos poros (Sengur-Tasdemir *et al.*, 2016). O teste de rejeição é usado para avaliar a faixa de tamanho de partículas que as membranas conseguem separar. Na Tabela 5.3 são apresentados os valores médios de rejeição da membrana para três solutos com faixas de tamanhos distintos: PVP K90 (360 kDa), BSA (66 kDa) e PVP K30 (27-34 kDa).

Tabela 5.3 - Valores médios de rejeição a PVP (K30 e K90) e BSA.

Solutos	PVP K90	BSA	PVP K30
Rejeição (%)	79,09 ± 0,12	71,41 ± 0,11	13,39 ± 0,50

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Nota-se que os valores de rejeição obtidos foram diferentes para os três solutos avaliados. A fibra apresentou uma rejeição ao PVP K90 superior a 79%, o que indica boa eficiência na separação de moléculas com alto peso molecular, maior que 360 kDa. No entanto, o valor de rejeição obtido não foi suficiente para determinar peso molecular de corte (*molecular weight cut-off* – MWCO) da membrana, sendo necessário a realização de testes de rejeição com solutos de maior peso molecular do que o PVP K90. Nesse contexto, o termo MWCO refere-se ao menor peso molecular do soluto (em daltons) para o qual 90% do soluto é retido pela membrana.

A rejeição à BSA foi um pouco menor que ao PVP K90, enquanto a rejeição ao PVP K30 foi muito baixa (<15%), demonstrando que a fibra não é eficiente na separação de moléculas com peso molecular inferior 34 kDa. Observa-se, portanto, uma tendência, pois à medida que a faixa de tamanho dos solutos diminui, a rejeição também tende a diminuir. Ornelas (2021), ao estudar membranas de fibra oca de poli(fluoreto de vinilideno) obteve rejeições de 93,1% para PVP K90, 79,3% para BSA e 19,8% para PVP K30. Ainda segundo o autor, o decréscimo da rejeição se deve ao fato de as partículas desses solutos apresentarem dimensões menores que os tamanhos dos poros das membranas.

5.2 Separação das misturas e determinação da retenção (%)

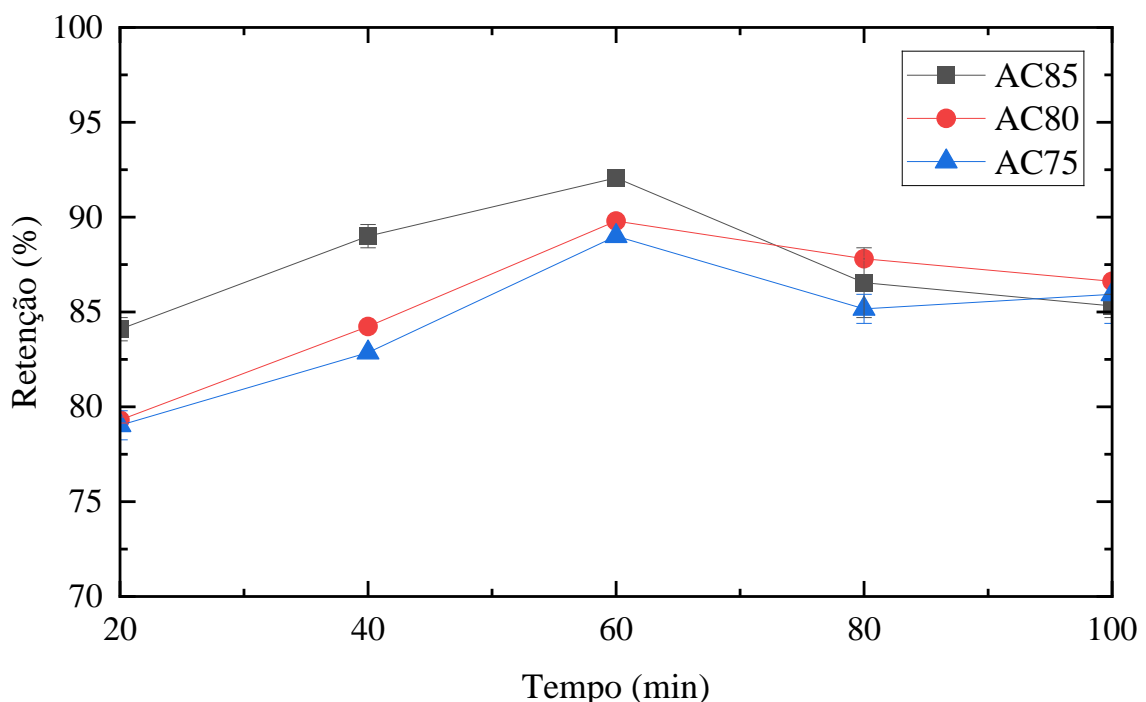
O biodiesel bruto, quando sintetizado pela transesterificação, contém diversas impurezas como álcool não reagido, glicerol livre, sabão, ácido graxo livre, água, catalisador residual e glicerídeos (Ostojčić *et al.*, 2020). Diante disso, a utilização de misturas de três componentes simplifica o estudo e ainda assim, garante resultados satisfatórios, visto que os principais componentes do biodiesel estão representados no sistema.

O objetivo principal da separação das misturas com o ácido oleico é avaliar se o módulo de membranas desenvolvido é capaz de separar o ácido carboxílico dos outros componentes da mistura (álcool e glicerina).

Por ser uma mistura de componentes de concentração conhecida, a determinação da porcentagem de retenção foi realizada com base na análise índice de acidez. Antes de cada experimento, foi realizada a determinação do índice de acidez na corrente de alimentação, e a cada tempo, as alíquotas retiradas da corrente de permeado também foram submetidas a mesma análise físico-química. Dessa forma, tornou-se possível comparar a acidez da corrente de permeado com a da alimentação, e assim, determinar a sua concentração e retenção.

Os valores médios de retenção do ácido oleico das misturas estão representados graficamente na Figura 5.7.

Figura 5.7 – Percentual de retenção do ácido oleico na corrente de permeado.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

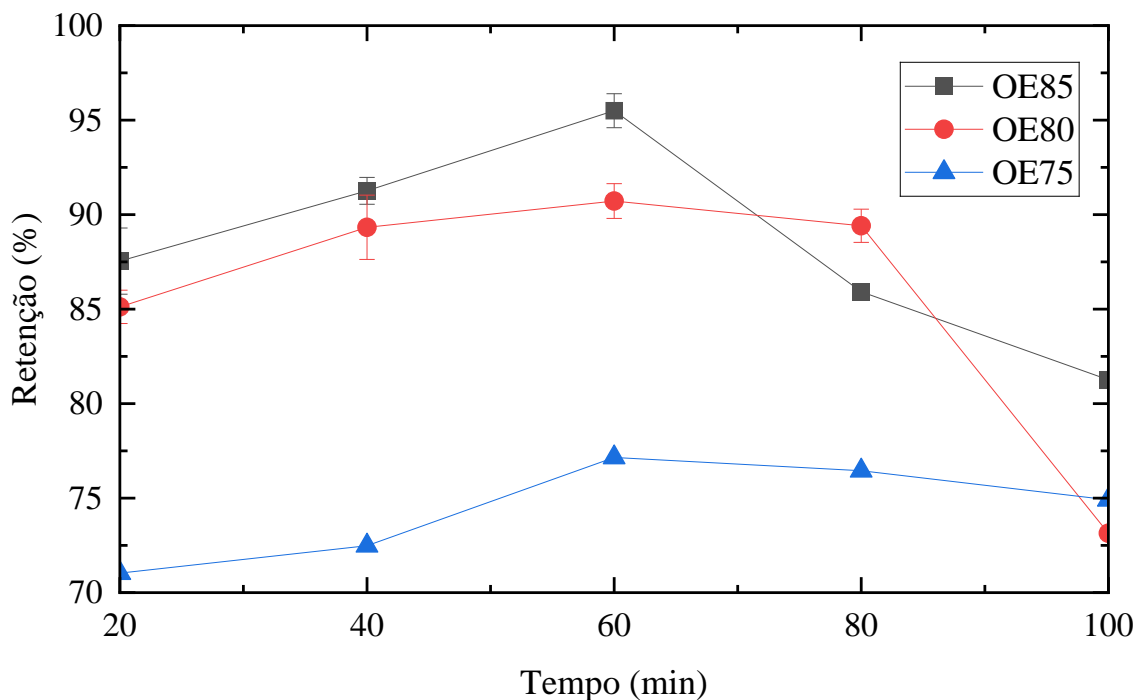
Através do gráfico (Figura 5.7), é possível notar que as membranas de ultrafiltração de PVDF atingiram o máximo de retenção no intervalo de tempo de 60 min. As três misturas utilizadas nos experimentos apresentaram o mesmo comportamento. De modo que, após 1h de circulação, a retenção do ácido oleico decaiu. Segundo apresentado no gráfico, os valores máximos de retenção obtidos foram 92,07%, 89,79%, e 89,00%, para as misturas AC85, AC80 e AC75, respectivamente. Os valores obtidos indicam que a utilização de um processo de ultrafiltração com membranas poliméricas de PVDF foi capaz de reter grande parte do ácido carboxílico presente na corrente de alimentação.

Destaca-se também que, segundo a literatura, o glicerol e o etanol têm fortes interações com o grupo -OH (Hajilary; Rezakazemi; Shirazian, 2019), presente no material polimérico da membrana por meio de ligações de hidrogênio, o que facilita o transporte desses componentes através da membrana, permitindo que esses compostos permeiem os poros da membrana com maior facilidade.

Após os ensaios de separação com as misturas contendo o ácido carboxílico, foi realizado experimentos com o oleato de etila, sendo este, o principal produto da reação de esterificação entre o ácido oleico e etanol. O oleato de etila é um éster graxo de ampla aplicação e presente na composição do biodiesel, quando utilizado o etanol na reação de síntese (Nguyen *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2017).

Antes de cada experimento, foi realizada a determinação do índice de éster da corrente de alimentação, e a cada tempo, as alíquotas retiradas da corrente de permeado também foram submetidas a mesma análise físico-química. Os valores médios de retenção do oleato de etila nos experimentos de separação estão representados graficamente na Figura 5.8.

Figura 5.8 – Percentual de retenção do oleato de etila na corrente de permeado.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Segundo os dados expostos no gráfico (Figura 5.8), observa-se que as misturas com oleato de etila (OE85 e OE80) obtiveram valores de retenção, em geral, superiores quando comparadas as misturas com ácido oleico. Este resultado observado está de acordo com o esperado, visto que, o oleato de etila (310 Da) é uma molécula relativamente maior do que o ácido oleico (282 Da), conseqüentemente, a membrana atinge maiores valores de rejeição.

No entanto, de forma similar às misturas anteriores, após o período de 60 min de circulação, os valores do parâmetro avaliado decaíram significativamente. Os valores máximos obtidos foram 95,50%, 90,72% e 77,15%, para as misturas OE85, OE80 e OE75, respectivamente. Conforme a resolução da ANP nº 920 (2023), que estabelece a especificação do biodiesel, o teor mínimo de éster exigido para garantir a pureza deste biocombustível é de 96,5%. Os experimentos realizados não atingiram o valor determinado pela legislação. No entanto, a mistura OE85, no tempo de 60 min, apresentou-se próxima ao mínimo estabelecido. Dessa forma, acredita-se que com a realização de ajustes no sistema de permeação, será possível atingir o valor estabelecido.

Resultados ligeiramente superiores aos valores máximos observados neste trabalho são relatados na literatura. Tajziehchi e Sadrameli, (2021), avaliaram a purificação de biodiesel com membranas poliméricas de PVDF e obtiveram pureza de 98%. Pasae *et al.*, (2020), utilizaram membranas cerâmicas de ultrafiltração e após a purificação, o biodiesel apresentou pureza de

97%. Gomes *et al.*, (2015), também realizaram purificação de biodiesel com membranas cerâmicas de ultrafiltração e conseguiram valores de teor de éster de 97,2% e 97,5%. E Aníbal (2023), avaliou membranas de ultrafiltração de polietersulfona e celulose, obtendo biodiesel com 98% de pureza e o teor de glicerol de 0.0064%(m/m).

A Tabela 5.4 apresenta os valores de retenção (%) obtidos em ambos os tipos de misturas em função do tempo de circulação do experimento.

Tabela 5.4 – Valores médios de retenção dos experimentos de separação.

Tempo (min)	Retenção (%)					
	Misturas com ácido oleico (%)			Misturas com oleato de etila (%)		
	AC75	AC80	AC85	OE75	OE80	OE85
20	79,02 ^{cC}	79,30 ^{dC}	84,09 ^{cB}	71,03 ^{cD}	85,12 ^{bAB}	87,54 ^{cA}
40	82,86 ^{bB}	84,23 ^{cB}	89,00 ^{abA}	72,48 ^{bcC}	89,33 ^{aA}	91,26 ^{bA}
60	89,00 ^{aB}	89,79 ^{aB}	92,07 ^{aB}	77,15 ^{aC}	90,72 ^{aB}	95,50 ^{aA}
80	85,16 ^{bB}	87,81 ^{abAB}	86,54 ^{bcAB}	76,45 ^{aC}	89,41 ^{aA}	85,92 ^{cB}
100	85,93 ^{abA}	86,62 ^{bcA}	85,32 ^{cA}	74,91 ^{abC}	73,14 ^{cC}	81,26 ^{dB}

Valores seguidos da mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem entre si estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Através dos valores expressos na Tabela 5.4, é possível observar que, no geral, as misturas diferiram estatisticamente entre si e entre os tempos de circulação avaliados. Nota-se que o tempo de 60 min obteve as maiores médias de retenção dos compostos (ácido oleico e oleato de etila), diferindo estatisticamente dos outros tempos avaliados. As misturas com ácido oleico não diferiram estatisticamente entre si a partir do tempo de 60 min. Por outro lado, as misturas com oleato de etila apresentaram diferenças entre si em todos os tempos.

Diante dos dados expostos na Tabela 5.4, torna-se possível visualizar que todas as misturas avaliadas nos experimentos de separação obtiveram valores de retenção acima de 70%, atingindo até 95% de rejeição. Apesar de serem moléculas menores do que os solutos avaliados nos testes de rejeição, tanto o ácido oleico quando o oleato de etila obtiveram bons resultados de retenção nos experimentos realizados. Um dos motivos que pode ter sido responsável por este comportamento é o caráter hidrofílico e oleofóbico da membrana, fazendo com que ela não apresente afinidade com o óleo e o éster, e conseqüentemente, facilitasse a sua rejeição.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

6. Conclusões

6.1 Conclusões

A membrana foi devidamente avaliada através dos testes de permeabilidade hidráulica e rejeição a solutos, também sendo caracterizada quanto a sua morfologia e hidrofobicidade. O módulo desenvolvido foi utilizado em experimentos de separação utilizando misturas análogas a composição do biodiesel, sendo possível determinar a eficiência de separação das membranas frente a misturas de componentes e concentração conhecida

A permeabilidade hidráulica teórica do módulo (226,34 L/h.m².bar) foi relativamente alta e em concordância com o esperado para membranas de ultrafiltração. Os testes de rejeição demonstraram boa eficiência na separação de solutos de maior massa molar, como PVP K90 e BSA. A morfologia observada por MEV permitiu determinar o diâmetro interno (0,813 mm) e externo (1,780 mm) das fibras, demonstrou que a membrana possui uma estrutura bem formada e com boa distribuição de poros. Além disso, a membrana se apresentou como tendo caráter hidrofílico, com valor de 87,80° na análise de ângulo de contato.

Em relação a separação das misturas, os valores máximos de retenção obtidos com a presença do ácido oleico foram 92,07%, 89,79%, e 89,00%, para as misturas AC85, AC80 e AC75, respectivamente. Quanto as misturas com o oleato de etila, os valores máximos de retenção foram 95,50%, 90,72% e 77,15%, para as misturas OE85, OE80 e OE75, respectivamente. Os resultados obtidos sugerem que as membranas poliméricas utilizadas foram eficientes na retenção do ácido oleico e do oleato de etila, atingindo valores de retenção de até 95%.

A realização dos experimentos demonstrou eficiência de separação das membranas em torno de 90% em ambos os tipos de misturas avaliadas. Os resultados obtidos se assemelham aos observados em outros trabalhos disponíveis na literatura, porém, não foram suficientes para atingir o valor exigido pela legislação brasileira.

O uso da tecnologia de separação por membranas possui viabilidade técnica para aplicação no processo de separação do biodiesel, intensificando sua cadeia produtiva. No entanto, é necessário o desenvolvimento de novas pesquisas para realizar o aprofundamento e definir as melhores condições de operação do sistema, bem como sua viabilidade econômica e possibilidade de ampliação para escala industrial.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a eficiência de separação das membranas utilizando biodiesel bruto, pós-reação de transesterificação e/ou esterificação;
- Avaliar o efeito da pressão e/ou temperatura na separação das misturas e em biodiesel bruto;
- Determinar as condições ótimas de separação através da realização da modelagem e simulação do processo;
- Determinar a viabilidade econômica da aplicação do processo de separação por membranas no processo de separação e purificação de biodiesel.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências Bibliográficas

ALREHAILI, O.; PERREAULT, F.; SINHA, S.; WESTERHOFF, P. Increasing net water recovery of reverse osmosis with membrane distillation using natural thermal differentials between brine and co located water sources impacts at large reclamation facilities **Water Res.**, 184, p. 116134, 10.1016. 2020.

ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel Purification Using Micro and Ultrafiltration Membranes. **Renewable Energy**, 58, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.02.035>. 2013.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLAMPAA, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 90, p. 356-369, July 2018.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução N° 920**, de 4 de abril de 2023. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. República Federativa do Brasil. Brasília, Brasil. 2023.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuarioestatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>>. Acesso em: 01 jul. 2023.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis**. 2020 Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuarioestatistico/2020/anuario-2020.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2023.

ARENAS, E. *et al.* Biodiesel Dry Purification Using Unconventional Bioadsorbents. **Processes**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 194, 21 jan. 2021.

ASAD, A.; SAMEOTO, D.; SADRZADEH, M. Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation. **Elsevier**, 2020, cap. 1. 2020.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Removal of Residual Palm Oil-Based Biodiesel Catalyst Using Membrane Ultra-Filtration Technique: An Optimization Study. **Alexandria Engineering Journal**, 53 (3), 705715. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.07.002>. 2014

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: a review. **Renew Energy**; 36:437e43. 2011.

AVINASH, A.; SASIKUMAR, P.; MURUGESAN, A. Understanding the interaction among the barriers of biodiesel production from waste cooking oil in India-an interpretive structural modeling approach. **Renewable Energy**, 127, 678-684. 2018.

BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 42-69, 2006.

BASHIR, M. A.; THIRI, M.; YANG, X.; YANG, Y.; SAFDAR, A. M. Purification of biodiesel via pre-washing of transesterified waste oil to produce less contaminated wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 466-471, 2018.

BATISTA, F. P. M. **Aplicação de membranas cerâmicas no tratamento de efluentes têxteis**. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2019.

BERNARDO, G. *et al.* Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 12, p. 7313–7338, 2020.

BERNARDO G. L. **Avaliação da Variabilidade Experimental nos parâmetros de Resposta de Membranas de Ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

BOYRAZ, E.; YALCINKAYA, F.; HRUZA, J.; MARYSKA, J. Surface-modified nanofibrous PVDF membranes for liquid separation technology. **Materials**, 12, 2702. 2019.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 920, de 4 de abril de 2023. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 05 abr. 2023.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2021**. Rio de Janeiro - RJ. 2021.

BRASIL, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. 2022a.

BRASIL. Governo Federal. MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10% ao longo de 2022. 2022b.

BRASIL. Lei n. 11.097 de janeiro de 2005. **Dispõe a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 13 jan. 2005.

BRASIL. Lei n. 13.576 de dezembro de 2017. **Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio)**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 dez. 2017.

CARDOSO, A. M. J. M. **Membranas compósitas de óxido de grafeno depositadas em fibras ocas cerâmicas para purificação de efluentes contaminados com fármacos** Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia/MG. 2023.

CARDOSO, T. S.; SANTOS, R. A.; COSTA, R. T. T.; AVIZ, E. O.; ARAÚJO, J. F.; SILVA, A. P.; FREITAS, M. C. C. CORREIA, L. M. A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. **Braz. Ap. Sci. Rev.**, Curitiba, v. 4, n. 1, p.240-276 jan/fev 2020.

CASADEI, R. *et al.* Polyvinylamine membranes containing graphene-based nanofillers for carbon capture applications. **Membranes**, v. 9, n. 9, 2019.

CASTRO-MUÑOZ, R.; BARRAGÁN-HUERTA, B. E.; FÍLA, V.; DENIS, P. C.; RUBY-FIGUEROA, R. Current role of membrane technology: from the treatment of agro-industrial by-products up to the valorization of valuable compounds. **Waste and Biomass Valorization**, p. 513-529, 2018.

CHIA, S. R.; ONG, H. C.; CHEW, K. W.; SHOW, P. L.; PHANG, S.-M.; LING, T. C.; NAGARAJAN, D.; LEE, D. -J.; CHANG, J. -S. Sustainable approaches for algae utilization in bioenergy production. **Renew. Energy**, 129, pp. 838-852. 2018.

CHOZHAVENDHAN, S.; VIJAY, M.; FRANSILA, B.; PRAVEEN, R.; KARTHIGA, G. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification process. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, 1-2 (2020), 1-6. 2020.

COH, B. H. H.; ONG, H. C.; CHEAH, M. Y.; CHEN, W. H.; YU, K. L.; MAHLIA, T. M. I. Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: a critical review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 107, pp. 59-74. 2019.

DAI, Z.; ANSALONI, L.; DENG, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. **Green Energy & Environment**, p. 1 – 27, 2016.

- DAYANANDAN, N.; KAPOOR, A.; SIVARAMAN, P. Studies on membrane distillation towards mitigating thermal pollution **Chem. Pap.** 2021.
- DEFRANCE, L.; JAFFRIN, M.Y. Comparison between filtration at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. **J Membr Sci**, 152 (1999), pp. 203-210
- DESHMUKH, A.; BOO, C.; KARANIKOLA, V.; LIN, S.; STRAUB, A. P.; TONG, T.; WARSINGER, D. M.; ELIMELECH, M. Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges **Energy Environ. Sci.**, pp. 1177-1196. 2018.
- DHABHAI, R. *et al.* Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 168, p. 101-106, ago. 2016.
- DUARTE, V.; VALENTINI, M. H.; SANTOS, G. B.; NADALETTI, W.; VIEIRA, B. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente (Brasil)**, v.4, n.2, p.50-68. 2022.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional (2020/2021)**: Ano base 2020, 2021. Disponível em < <https://ben.epe.gov.br>>. Acesso em nov/2023.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. DA S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p.19-23, 2005.
- FERREIRA, F. B. A. **Revisão sistemática de tecnologias de tratamento do concentrado oriundo dos processos de separação por membranas aplicados ao tratamento de lixiviado de resíduos sólidos urbanos.** 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, 2021.
- FERREIRA, E. S. B.; FERREIRA, R. S. B.; LUNA, CARLOS BRUNO BARRETO; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas de fibra oca de diversos materiais e suas aplicações. **Research, Society and Development**, v. 10, p. 116, 2021.
- FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; MEDEIROS, K. M. Membranas de fibra oca de polietersulfona: efeito do líquido interno e da adição de argila. **Revista Matéria**, v. 23, n. 04, 2018.

- FERREIRA, E. P. **Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando pentóxido de nióbio**. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – MG. 2018
- FIELD, R. *et al.* Engineering aspects of membrane separation and application in food processing. [s.l.] **Taylor & Francis Group**, 2017.
- FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; ALMEIDA, V. DE C.; DA SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205-218, 2019.
- GIACOBBO, A.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M.; PINHO, M. N. Pressure-driven membrane processes for the recovery of antioxidant compounds from winery effluents **J. Clean. Prod.**, p. 172-178. 2017.
- GOMES, M.C.S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. **J. Membr. Sci.** 431, 28–36. 2015.
- GONÇALVES, T. J. D. **Avaliação do uso da fibra do coco como adsorvente para purificação do biodiesel e da glicerina**. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química - Bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.
- GURRERI, L.; TAMBURINI, A.; CIPOLLINA, A.; MICALE, G. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: a systematic review on progress and perspectives. **Membranes**, p. 1-93. 2020.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P. & NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HAJILARY N.; REZAKAZEMI M.; SHIRAZIAN S. Biofuel types and membrane separation. *Environ Chem Lett* [Internet]. 2019;17(1):1–18. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0777-9>
- HANDOJO, L.; WARDANI, A. K.; REGINA, D.; BELLA, C.; KRESNOWATI, M. T. A. P.; WENTEN, I. G. Electro-membrane processes for organic acid recovery. **RSC Adv.**, p. 7854-7869. 2019.
- HAN, S. S.; BAE, T. H.; JANG, G. G.; TAK, T. M.; Influence of sludge retention time on membrane *fouling* and bioactivities in membrane bioreactor system, **Process Biochemistry**, Volume 40, Issue 7, 2005, Pages 2393-2400, ISSN 1359-5113, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.017>.

HARNNECKER, F. **Preparação de membranas de polisulfona (PSU) pela técnica de inversão de fases utilizando a cinza volante do carvão como formador de poro** 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS. 2023.

HUANG, Y.; XIAO, C.; HUANG, Q.; LIU, H.; ZHAO, J. Progress on polymeric hollow fiber membrane preparation technique from the perspective of green and sustainable development. **Chemical Engineering Journal**, vol. 403, jan. 2021.

ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. 3 - Reverse osmosis, forward osmosis, and pressure-retarded osmosis. **Membrane Separation Processes**. [s.l.] Elsevier, p. 31–60. 2022.

KAMALI, M. *et al.* Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment. **Chem. Eng. J.** 2019.

KAVITHA, E.; DALMIA, M.; SAMUEL, A. M.; PRABHAKAR, S.; RAJESH, M. P. Modeling and optimization of removal of strontium and cesium from aqueous streams by size enhanced ultrafiltration using chitosan derivative. **Desalin. Water Treat.**, p. 262-276, 2020.

KUMAR, M.; YUQING SUN, RASHMI RATHOUR, ASHOK PANDEY, INDU SHEKHAR THAKUR, DANIEL C.W. Tsang Algae as potential feedstock for the production of biofuels and value-added products: Opportunities and challenges **Sci. Total. Environ.**, 716, p. 137116, 10.1016/j.scitotenv.2020.137116. 2020.

KUMARI, D.; SINGH, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review **Renew. Sust. Energy. Rev.**, 90, pp. 877-891, 10.1016/j.rser.2018.03.111. 2018.

LAU, A. K. S. BILAD, M. R. NORDIN, N. A. H. M. FAUNGNAWAKIJ, K. NARKKUN, T. WANG, D. K. MAHLIA, T. M. I. JAAFAR, J. Effect of membrane properties on tilted panel performance of microalgae biomass filtration for biofuel feedstock. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 120, p. 109666. 2020.

LEE, X. J. ONG, H. C. GAN, Y. Y. CHEN, W. -H. MAHLIA, T. M. I. State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production. **Energy Convers. Manag.**, 210, p. 112707. 2020.

LEE, M.; WU, B. W. Z.; LI, K. Formation of micro-channels in ceramic membranes Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 1-14, 2015.

- LOPES, A. C. O.; FRANÇA, C. C. L.; NASCIMENTO, J. A.; CAVALCANTE, E. P. A. Obtenção das condições operacionais ideais para o processo de purificação, via úmida, do biodiesel de pinha (*Annona squamosa* L.). **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 7, p. 51556-51562 jul. 2020.
- LOZANO, F. J. *et al.* New perspectives for green and sustainable chemistry and engineering: Approaches from sustainable resource and energy use, management, and transformation **J. Clean Prod.** 2018.
- MA, X.; LIU, F.; HELIAN, Y.; LI, C.; WU, Z.; LI, H.; CHU, H.; WANG, Y.; WANG, Y.; LU, W.; GUO, M.; YU, M.; ZHOU, S. Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management.** Vol. 229, 113760. 2021.
- MÄKI, E. *et al.* Drivers and barriers in retrofitting pulp and paper industry with bioenergy for more efficient production of liquid, solid and gaseous biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, n. April. 2021.
- MAMTANI, K.; SHAHBAZ, K.; FARID, M. M. Deep eutectic solvents–Versatile chemicals in biodiesel production. **Fuel**, 295, 120604. 2021.
- MANAF, I. S. A.; EMBONG, N. H.; KHAZAAI, S. N. M.; RAHIM, M. H. A.; YUSOFF, M. M.; LEE, T. K.; MANIAM, G. P. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. **Energy Conversion and Management**, v. 185, p. 508-517, 2019.
- MARTINS, M. F. **Análise e modelagem do processo de separação por membranas e do processo de adsorção com modulação de pressão para purificação de biogás.** 126f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Belo Horizonte, 2023.
- MIGLIAVACCA, R. **Análise de reuso de efluente oriundo de cabine de pintura tratado por flocculação e processo de separação por membranas.** 40f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2022.
- MILLER, D. J.; PAUL, D. R.; FREEMAN, B. D. An improved method for surface modification of porous water purification membranes. **Polymer**, v. 55, p.1375-1383, 2014.
- MME. **Plano Decenal de Expansão de Energia Elétrica 2007/2016.** Brasília: MME/EPE, 2007. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br>>. Acesso em 08 de novembro de 2023.

- MME – Ministério de Minas e Energia. (2021). **Plano Decenal de Expansão de Energia 2030**. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites/pt/publicacoesdadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-490/PDE%202030_RevisaoPosCP_rv2.pdf. Acesso em: 27 nov. 2023.
- MOFIJUR, M.; SIDDIKI, S. Y. A.; SHUVHO, B. A.; DJAVANROADI, F.; FATAH, I. R.; ONG, H. C.; CHOWDHURY, M.; MAHLIA, T. Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources - A mini-review. **Chemosphere**, 270, 128642. 2020.
- MOFIJUR, M.; RASUL, M. G.; HASSAN, N. M. S.; NABI, M.N. Recent development in the production of third generation biodiesel from microalgae. **Energy Procedia**, 156, pp. 53-58. 2019.
- MONTEIRO, M. R. *et al.* Glycerol from biodiesel production: technological paths for sustainability. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 88, p. 109-122, maio 2018.
- MOSHOOOD, T. D.; NAWANIR, G.; MAHMUD, F. Microalgae biofuels production: A systematic review on socioeconomic prospects of microalgae biofuels and policy implications **Environ. Chall.**, 5, p. 100207, 10.1016/j.envc.2021.100207. 2021.
- NAVAS, M. B.; BOLLA, P. A.; LICK, I. D.; CASELLA, M. L.; RUGGERA, J. F. Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel, **Chemical Engineering Science**, Vol. 187, p. 444-454. 2018.
- NGUYEN, H. C.; WANG, F. M.; DINH, K. K.; PHAM, T. T.; JUAN, H. Y.; NGUYEN, N. P.; ONG, H. C.; SU, C. H.; **Energies** 2020, 13, 2167.
- NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 174-180, 2014.
- NJOBUNWU, D. O.; OBOHO, E. O.; GUMUS, R. H. Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate. **Leonardo Elect. J. Pract. Technol.**, 2007, 10, 29-38.
- OH, Y. K.; HWANG, K. R.; KIM, C.; KIM, J. R.; LEE, J. S. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: a short review. **Biores Technol** 257:320–333. 2018.

- OLIVEIRA, R. S. *et al.* Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 121-128, 2020.
- OLIVEIRA, A. T. C. **Determinação do fluxo crítico e fluxo limite em membrana de microfiltração utilizada no pós-tratamento de esgoto doméstico**. 15 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Civil. Natal/RN. 2016.
- ONG, H. C.; TIONG, Y. W.; GOH, B. H. H.; GAN, Y. Y.; MOFIJUR, M.; FATTAH, I. M. R.; CHONG, C. T.; ALAM, M. A.; LEE, H. V.; SILITONGA, A. S. Recent advances in biodiesel production from agricultural products and microalgae using ionic liquids: Opportunities and challenges. **Energy Conversion and Management**, 113647. 2020.
- ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; SILITONGA, A. S.; CHONG, W. T.; LEONG, K. Y. Optimization of biodiesel production and engine performance from high free fatty acid Calophyllum inophyllum oil in CI diesel engine. **Energy Convers. Manag.**, 81, pp. 30-40. 2014a.
- ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; SILITONGA, A. S.; CHONG, W. T.; YUSAF, T. Engine performance and emissions using Jatropha curcas, Ceiba pentandra and Calophyllum inophyllum biodiesel in a CI diesel engine. **Energy**, 69, pp. 427-445. 2014b.
- ORNELAS, H. P. O. **Caracterização de membrana de fibra oca de poli(fluoreto devinilideno) e sua aplicação como módulo de ultrafiltração no tratamento de água com matéria orgânica**. 2021. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
- OSTOJČIĆ M.; BRKIĆ S.; TIŠMA M.; ZELIĆ B.; BUDŽAKI S. Membrane Filtration as an Environmentally Friendly Method for Crude Biodiesel Purification. **Kem u Ind**. 2020 Mar 17;69.
- OTT, L. S. *et al.* From orchids to biodiesel: coco coir as an effective drywash material for biodiesel fuel. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 176, p. 1-6, jul. 2018.
- OUMER, A. N.; HASAN, M. M.; BAHETA, A. T.; MAMAT, R.; ABDULLAH, A. A. Bio-based liquid fuels as a source of renewable energy: a review. **Renew Sustain Energy Rev** 88:82–98. 2018.
- PADILHA, L. F. **Preparo de Membranas de PVC pela técnica de inversão de fases por indução de não solvente**. 217f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, Programa de Engenharia Química, 2016.

- PADULA, M. L. **Desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos usando membrana polimérica modificada**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2019.
- PALOMIRO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Quím. Nova**, v. 35. 2012.
- PASAE, Y.; SALLA, Y.; BULO, L. Properties of Biodiesel Purified by Membrane Technology. In **Asian Journal of Applied Chemistry Research**; pp 21–27. <https://doi.org/10.9734/ajacr/2020/v5i430142>. 2020
- PAVÓN, S.; BLAESING, L.; JAHN, A.; AUBEL, I.; BERTAU, M. Liquid membranes for efficient recovery of phenolic compounds such as vanillin and catechol. **Membranes (Basel)**. 2021.
- PEREIRA, R. C.; BRANCHI, B. A.; FERREIRA, D. H. L. Avaliação de custos completos: combustíveis para transporte coletivo urbano de Campinas/SP. **R. Tecnol. Soc.**, Curitiba, v. 15, n. 36, p. 39-57, abr./jun. 2019.
- PHILLIPS, S.; FLACH, B.; LIEBERZ, S.; LAPIN, J.; BOLLA, S. **EU Biofuels Annual 2018 Report**, No. NL8027, Glob. Agric. Inf. Network, USDA, 2018.
- POONGUZHALI, E.; KAPOOR, A.; KUMAR, P. S.; PRABHAKAR, S. Effective separation of toxic phenol from aquatic system using membranassisted solvent extraction system. **Desalin. Water Treat.**, p. 316-327, 2021.
- RADJABIAN, M.; ABETZ, V. Advanced porous polymer membranes from self-assembling block copolymers. **Progress in Polymer Science**, v. 102, p. 101219, 2020.
- ROCHA, M. R.; VIRGINIE, M.; KHODAKOV, A.; POLLO, L.D.; MARCÍLIO, N. R.; TESSARO, I.C. Preparation of alumina based tubular asymmetric membranes incorporated with coal fly ash by centrifugal casting. **Ceramics International**. V. 47, p. 4187-4196, 2021.
- RODRIGUES, J. S.; CORDEIRO, J.; CALAZANS, G. M.; CORDEIRO, J. L.; GUIMARÃES, J. C. S. Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. **Research, Society and Development**, 7(6), e776185-e776185. 2018.
- RODRIGUES, E. R. R. *et al.* Purificação de Biodiesel pela adsorção com fécula de mandioca. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. São Paulo: Editora Blucher. p. 49-55. 2019.

- SADAF, S.; IQBAL, J.; ULLAH, I.; BHATTI, H.N.; NOUREN, S.; NISAR, J.; IQBAL, M. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustain. Cities Soc.**, 41, 220–226. 2018.
- SAMANI, B. H.; BEHRUZIAN, M.; NAJAFI, G.; FAYYAZI, E.; GHOBADIAN, B.; BEHRUZIAN, A.; MOFIJUR, M.; MAZLAN, M.; YUE, J. The rotor-stator type hydrodynamic cavitation reactor approach for enhanced biodiesel fuel production. **Fuel**, 283, p. 118821. 2021.
- SANTOS, D. N.; PEREIRA, D. S.; STEIN, S. J.; ZAN, R. A. Produção e caracterização físico-química de Biodiesel a partir do óleo de cupuaçu produzido na região de Ji-paraná – Rondônia. **Pesquisa, inovação e tecnologia no estado de Rondônia**. Rio Branco - AC : Stricto Sensu. 282 p. : il. ISBN: 978-65-80261-18-5. DOI: 10.35170/ss.ed.9786580261185. 2019.
- SENGUR-TASDEMIR, R.; URPER, G. M.; TURKEN, T.; GENNELI, E. A.; TARABARA, V. V.; KOYUNCU, I. Combined effects of hollow fiber fabrication conditions and casting mixture composition on the properties of polysulfone ultrafiltration membranes. **Separation Science and Technology**, v. 51, n. 12, p. 2070-2079, 2016.
- SILITONGA, A.; SHAMSUDDIN, A.; MAHLIA, T.; MILANO, J.; KUSUMO, F.; SISWANTORO, J.; DHARMA, S.; SEBAYANG, A.; MASJUKI, H.; ONG, H. C. Biodiesel synthesis from Ceiba pentandra oil by microwave irradiation-assisted transesterification: ELM modeling and optimization. **Renew. Energy**, 146, pp. 1278-1291. 2020.
- SILVA, M. G. **Estudo experimental e modelagem matemática do processo de produção de biodiesel em reator de borbulhamento**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal/RN, 2018.
- SILVA, M. S.; NAVES, M. M. V.; OLIVEIRA, R. B.; LEITE, O. S. M. Composição química e valor protéico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.3, p.571-576, 2006.
- SITEPU, E. K.; HEIMANN, K.; RASTON, C. L.; ZHANG, W.. Critical evaluation of process parameters for direct biodiesel production from diverse feedstock **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 123, Article 109762. 2020.
- SOKAČ, T.; GOJUN, M.; TUŠEK, A. J.; ŠALIĆ, A.; ZELIĆ, B. Purification of Biodiesel Produced by Lipase Catalysed Transesterification by Ultrafiltration: Selection of Membranes and Analysis of Membrane Blocking Mechanisms. **Renewable Energy**, 159, 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.132>. 2020.

- SRIDHAR, S.; MOULIK, S. **Membrane Processes – Pervaporation, Vapor Pemeation and Membrane Distillation for Industrial Scale Separations**. [S.I: s.n.]. John Wiley & Sons, 2019.
- SREEDHAR, I. *et al.* Process and engineering trends in membrane-based carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. January 2016, p. 659–684, 2017.
- STOLLER, M.; SACCO, O.; VILARDI, G.; PULIDO, J. M. O.; DI PALMA, L. Technical–economic evaluation of chromium recovery from tannery wastewater streams by means of membrane processes. **Desalin. Water Treat.**, p. 57-63, 2018.
- STOLLER, M.; BRAVI, M.; CHIANESE, A. Threshold flux measurements of a nanofiltration membrane module by critical flux data conversion. **Desalination**, v. 315, p. 142-148, 2013.
- SYAFIUDDIN, A.; CHONG, J. H.; YUNIARTO, A.; HADIBARATA, T. The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review. **Bioresource Technology Reports**, p. 100608. 2020.
- TAJZIEHCHI, K.; SADRAMELI, S. M. Optimization for Free Glycerol, Diglyceride, and Triglyceride Reduction in Biodiesel Using Ultrafiltration Polymeric Membrane: Effect of Process Parameters. **Process Safety and Environmental Protection**, 148, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.047>. 2021.
- TAN, X.; RODRIGUE, D. A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (Vinylidene Fluoride). **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1160, 2019
- TAYARI, S; ABEDI, R; RAHI, A. Comparative assessment of engine performance and emissions fueled with three different biodiesel generations. **Renewable Energy**, 147, 1058-1069. 2020.
- TERRA, N. M. *et al.* Graphite coating on alumina substrate for the fabrication of hydrogen selective membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 3, p. 1534–1544, 2018.
- TORRES, J. J.; RODRIGUEZ, N. E.; ARANA, J. T.; OCHOA, N. A.; MARCHESE, J.; PAGLIERO, C. Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from etanol. **Journal of Cleaner Production**. 141, 2017.
- TSUMISUMI, C. Y. **Saúde em soja**. Teresina: FAPEPI, 2005. (FAPEPI, Sapiência. Informativo Científico da FAPEPI, ano II, n. 4).

TURKEN, T.; SENGUR-TASDEMIR, R.; ATES-GENCELI, E.; TARABARA, V. V.; KOYUNCU, I. Progress on reinforced braided hollow fiber membranes in separation technologies: a review. **J. Water Process Eng.**, 2019.

UBRABIO. **Bioquerosene no Brasil**, 2020.

ULIANA, N. R.; POLLONI, A.; PALINGA, M.; VENERAL, J. G.; QUADRI, M. B.; OLIVEIRA, J. V. Acidity reduction of enzymatic biodiesel using alkaline washing, **Renew. Energy**. 2017.

VIDAL, M. F. **Produção e uso de biocombustíveis no brasil**. Caderno Setorial ETENE - Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. Banco do Nordeste. Ano 4, nº 79, maio, 2019.

VIERO, A. F. **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas submersas para tratamento de efluente**. 2006. 174f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-Rio de Janeiro.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S. Refining of Biodiesel by Ceramic Membrane Separation. **Fuel Processing Technology**, 90 (3), 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.11.004>. 2019.

WANG, Z. *et al.* Use of threshold flux concept to aid selection of sustainable operating flux: a multi-scale study from laboratory to full scale. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 69-78, 2014.

WEN-QIONG, W.; YUN-CHAO, W.; XIAO-FENG, Z.; RUI-XIA, G.; MAO-LIN, L. Whey protein membrane processing methods and membrane *fouling* mechanism analysis. **Food Chem.**, p. 468-481. 2019.

WU, Q.; TIRAFERRI, A.; LI, T.; XIE, W.; CHANG, H.; BAI, Y.; LIU, B. Superwetable PVDF/PVDF-g-PEGMA Ultrafiltration Membranes. **ACS Omega**. 2020, Sep 3;5(36):23450-23459. doi: 10.1021/acsomega.0c03429. PMID: 32954198; PMCID: PMC7496008.

YUAN, Y.; LEE, T. Contact Angle and Wetting Properties. **Surface Science Techniques**. v. 51, p. 3–34. 2013.

YORGUN, M. S.; BALCIOGLU, I. A.; SAYGIN, O. Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment. **Desalination**, p. 204-216, 2008.

YOSHINAGA, F. *et al.* Bioquerosene para aviação: cenário atual e perspectivas futuras. Bioenergia em **Revista: Diálogos**, [s.l.], v. 10, n. 1, 2020.

YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **JSTOR**, v. 95, p. 65–87, 1805.

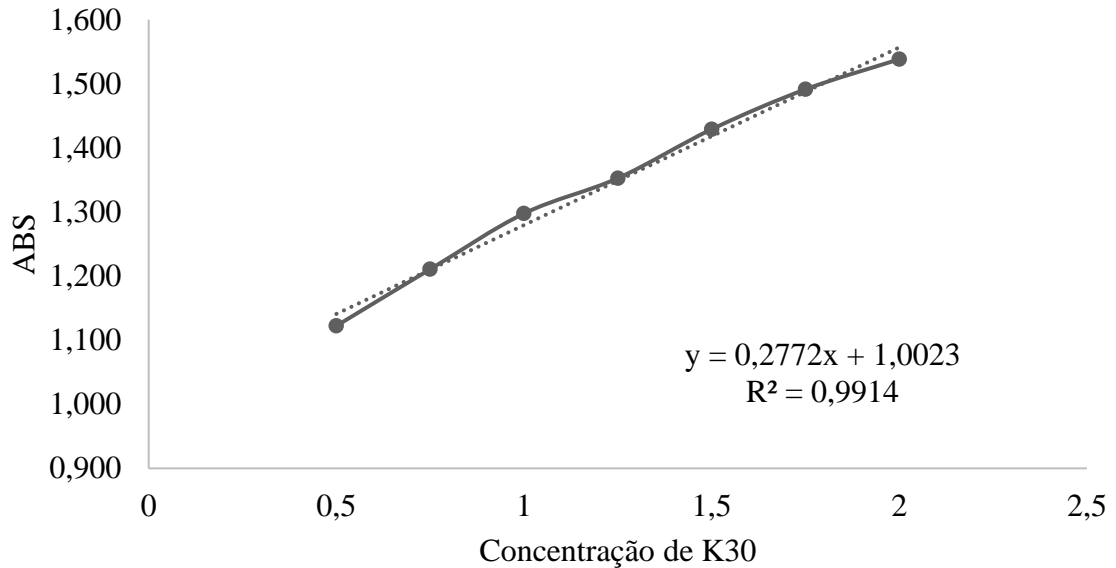
ZHANG, W. *et al.* Threshold flux and limiting flux for micellar enhanced ultrafiltration as affected by feed water: experimental and modeling studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1241-1251, 2016.

ZHENG, Y.; ZHENG, Y.; YANG, S.; GUO, Z.; ZHANG, T.; SONG, H.; SHAO, Q.; **Green Chem. Lett. Rev.** 2017, 10, 202.

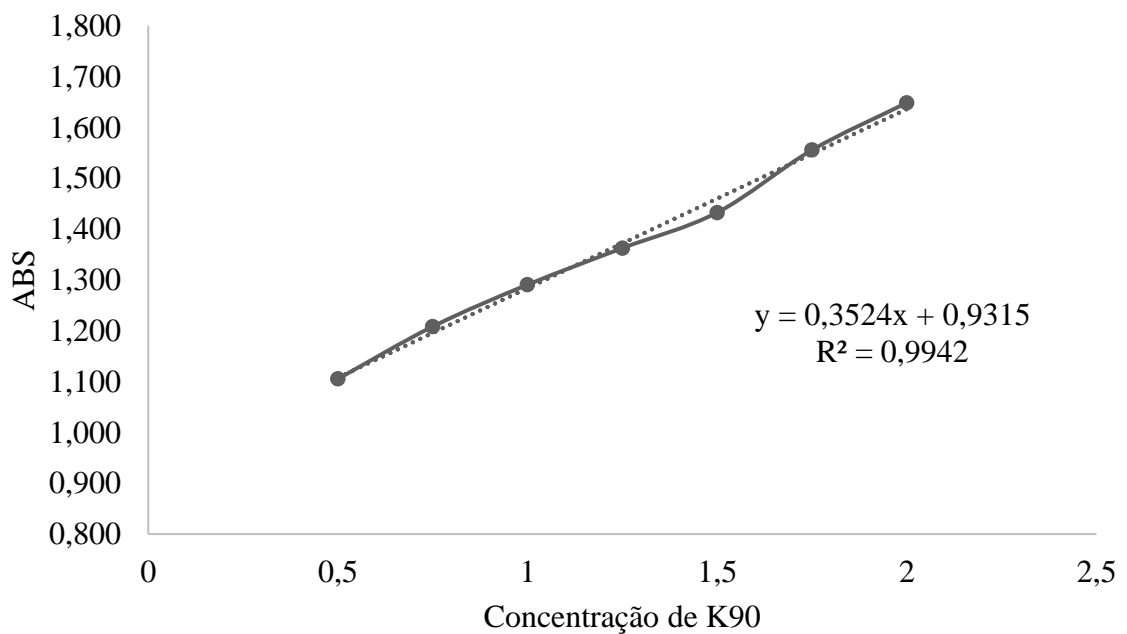
ZOREL, J. A. **Avaliação da fermentação de glicerol por enterobacter sp. para a produção de hidrogênio e etanol.** 156 f. Tese (Doutorado) - programa de Pós-Graduação do Núcleo de Pesquisas em Ciências Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2019.

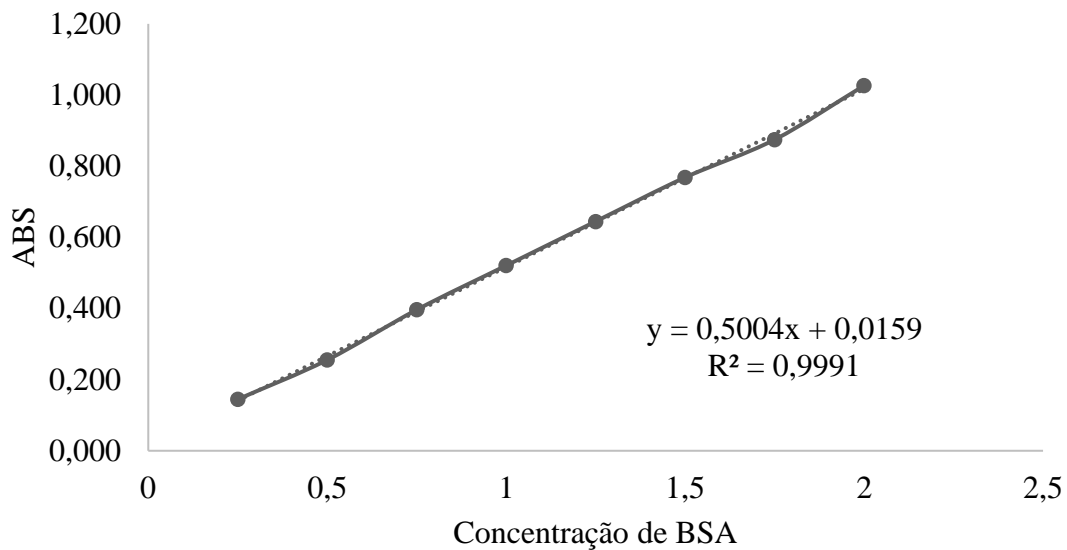
8. APÊNDICES

APÊNDICE A – Curva de calibração do PVP K30 utilizado no teste de rejeição a solutos.



APÊNDICE B – Curva de calibração do PVP K90 utilizado no teste de rejeição a solutos.



APÊNDICE C – Curva de calibração do BSA utilizado no teste de rejeição a solutos.**APÊNDICE D** – Tabela ANOVA do experimento fatorial do parâmetro de Retenção (%) das misturas avaliadas.

FV	GL	SQ	QM	F
Fator 1 (F1)	4	792,35281	198,08820	108,7051 **
Fator 2 (F2)	2	1145,08835	572,54417	314,1957 **
Fator 3 (F3)	1	207,51469	207,51469	113,8781 **
Int. F1xF2	8	305,53203	38,19150	20,9584 **
Int. F1xF3	4	267,67145	65,91786	36,1738 **
Int. F2xF3	2	547,63489	273,81745	150,2631 **
Int. F1xF2xF3	8	181,47527	22,68441	12,4485 **
Tratamentos	29	3443,26949	118,73343	65,1575 **
Resíduo	60	109,33519	1,82225	
Total	89	3552,60468		

**significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); *significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$). F1 = Tempos; F2 = Concentração; F3 = Tipo de mistura.